

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **08-053572**(43)Date of publication of application : **27.02.1996**

(51)Int.Cl.

C08K 7/00**C08K 3/32****C08K 3/34****C08L101/00**(21)Application number : **06-189384**(71)Applicant : **mitsubishi chem corp**(22)Date of filing : **11.08.1994**(72)Inventor : **KAWAI MICHIO
KAWA MANABU****(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION, PRODUCTION THEREOF, AND GAS-BARRIER FILM THEREFROM**

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thermoplastic resin composition in which a laminar silicate salt or a laminar phosphate salt is dispersed in a thermoplastic resin in a finely cleaved state, thus is useful as a film or the like because it is excellent in balance in mechanical properties, resistance to heat distortion and gas barrier properties.

CONSTITUTION: This composition comprises (A) a thermoplastic resin, for example, polypropylene resin or polyamide resin and (B) a laminar compound selected from a laminar silicate salt and a laminar phosphate compound having a substantially inactive compound (preferably an organic onium ion having 12 C or more alkyl group) between layers wherein the amount of component B is 0.01-40wt.% calculated as ash and more than 40wt.% of component B is dispersed in component A in 0.05-10nm thickness. This composition is obtained in a powdery composite form by loading stress and compression force of higher than 500sec⁻¹ shear rate to a powdery mixture of components A and B simultaneously at a temperature lower than the softening point of component A.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.08.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3296100

[Date of registration] 12.04.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the thermoplastics constituent characterized by it being chosen out of the sheet silicate or stratified phosphoric acid salt in which this stratified compound has the compound of non-reactivity substantially between layers in the thermoplastics constituent which consists of thermoplastics and a stratified compound, and containing in 0.01 – 40% of the weight of the range as ash content, and the thermoplastics of a matrix coming to distribute said 40% of the weight or more of stratified compound in the range with a thickness of 0.05–10nm.

[Claim 2] The thermoplastics constituent according to claim 1 with which the compound of non-reactivity which it has between the layers of a stratified compound is characterized by being organic onium ion.

[Claim 3] The thermoplastics constituent according to claim 2 characterized by organic onium ion being what has a with a carbon numbers of 12 or more alkyl group.

[Claim 4] A thermoplastics constituent given in claim 1 thru/or claim 3 any 1 term characterized by choosing thermoplastics from a polypropylene resin, polyamide system resin, aromatic series polycarbonate system resin, aromatic polyester system resin, polyacetal system resin, polyphenylene ether system resin, poly arylene sulfide system resin, acrylic resin, or styrene resin.

[Claim 5] A thermoplastics constituent given in claim 1 thru/or claim 3 any 1 term to which thermoplastics is characterized by being polyamide system resin.

[Claim 6] The thermoplastics constituent according to claim 5 with which polyamide system resin is characterized by being aromatic polyamide.

[Claim 7] The manufacture approach of the thermoplastics constituent which impresses the shear and compressive force beyond shear rate 500sec⁻¹ to coincidence under the temperature conditions of under the softening temperature of thermoplastics at the powder-mixing object of thermoplastics and a stratified compound, and is characterized to fine-particles complex or this fine-particles complex by carrying out melting mixing of the thermoplastics further.

[Claim 8] The gas barrier film characterized by coming to be fabricated from a thermoplastics constituent according to claim 1.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the gas barrier film which consists of a thermoplastics constituent, its manufacture approach, and this resin constituent. It is related with the thermoplastics constituent which the sheet silicate or the stratified phosphoric acid salt distributed in the state of detailed cleavage to the resin of a matrix in more detail, its manufacture approach, and its application.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is ***** widely to add a filler to raw material resin in order to reform the physical properties of a molding resin ingredient conventionally. For example, the product finally obtained is strengthened, or stratified compounds, such as talc, a mica, and a glass flake, are added in order to improve the slipping nature of a product film. However, according to such a conventional technique, there was a fault of the toughness of a product which the specific gravity of a product increases and to which the smooth nature on the front face of shaping falls falling. As an amelioration measure of such a fault, to be improvable is considered by the lamination at the case of the improvement in the aspect ratio of a filler or the formation of differential powder, i.e., a stratified compound.

[0003] As an attempt of the lamination of such a stratified compound, the constituent which consists of a cation-exchange nature sheet silicate in which the approach of carrying out addition distribution of the organic bentonite carried out ionic bond to JP,51-109998,A, JP,62-74957,A, etc. at a polyamide and this, and its manufacture approach are indicated by JP,48-103653,A in the phase of the arbitration of polyamide mold-goods manufacture, respectively. It was, also when it was the technique which suits the limited process of adding the sheet silicate which performed specific denaturation processing to the melting polymerization system of epsilon caprolactam although the dispersibility for example, to nylon 6 resin can be raised sharply, and the fall of flexibility was caused and a problem was produced by the approach currently indicated by these publications, for example to the heat-sealing nature in a film application, and handling nature.

[0004] Moreover, although the constituent which mixed the cation-exchange nature sheet silicate which combined organic onium ion with thermoplastic aromatic polyester, and the compatibilizer was indicated by JP,3-62846,A, in order that the distribution to the matrix resin of this silicate might raise distribution rather than may necessarily be [and] enough, a compatibilizer may be added and rigidity might fall by addition of this compatibilizer. Furthermore, although the constituent which distributed the stratified phosphoric acid salt on unit layer level in the polyamide resin used as a matrix was indicated by JP,5-306370,A, it was not able to be said that it was enough in respect of a moldability.

[0005] On the other hand, the resin constituent with which this invention persons did melting mixing of the cation-exchange nature sheet silicate which carried out the intercalation of the organic onium ion at the various thermoplastics used as a matrix in Japanese Patent Application No. 5-245199, Japanese Patent Application No. 5-245200, Japanese Patent Application No. 6-4069, and Japanese Patent Application No. 6-22832 is proposed. Although application of the general-purpose means of melting kneading was possible for the technique proposed by these, distribution of the silicate in the inside of matrix resin was not necessarily enough.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer offering the thermoplastics constituent which distributed the sheet silicate or the stratified phosphoric acid salt in the state of detailed cleavage to various kinds of thermoplastics used as a matrix in view of the present condition of the distributed technique of the stratified compound to the above-mentioned thermoplastics matrix, its manufacture approach, and its application.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The matrix distributed in the state of the detailed cleavage which does not have a stratified compound in the former by using a specific differential powder technique as a result of inquiring wholeheartedly that many above-mentioned problems should be solved, and this invention persons were excellent in mechanical strengths, such as a modulus of elasticity and toughness, and also find out that the new thermoplastics constituent with which mold goods excellent also in gas barrier nature are obtained is obtained, and came to complete this invention.

[0008] In invention given in the 1st term of a claim in order that this invention may solve the above-mentioned technical problem In the thermoplastics constituent which consists of thermoplastics and a stratified compound This stratified compound is chosen from the sheet silicate which has the compound of non-reactivity substantially between layers, or a stratified phosphoric acid salt. And it contained in 0.01 – 40% of the weight of the range as ash content, and a means by which the thermoplastics of a matrix comes to distribute said 40% of the weight or more of stratified compound in the range with a thickness of 0.05–10nm is provided. Moreover, in invention given in the 7th term of a claim, the shear and compressive force beyond shear rate 500sec⁻¹ were impressed to the powder-mixing object of thermoplastics and a stratified compound under the temperature conditions of under the softening temperature of thermoplastics at coincidence, and a means to carry out melting mixing of the thermoplastics further is provided to fine-particles complex or this fine-particles complex. Furthermore, in invention given in the 8th term of a claim, the means of the gas barrier film which it comes to fabricate from a thermoplastics constituent according to claim 1 is provided.

[0009] Hereafter, this invention is explained to a detail. The thermoplastics constituent of this invention is (a) as an indispensable component. Thermoplastics and (b) Two components with a stratified compound are included. It sets to this invention and is (a). The thermoplastics as a component is (b). The function as a matrix to which differential powder of the stratified compound as a component is carried out is achieved. There is especially no limit in the class of thermoplastics, and it is (b). Differential powder of the stratified compound as a component is carried out, and a polypropylene resin, polyamide system resin, aromatic series polycarbonate system resin, aromatic polyester system resin, polyacetal system resin, polyphenylene ether system resin, polyarylene sulfide system resin, acrylic resin, styrene resin, etc. are mentioned as that from which especially desirable effectiveness is expected.

[0010] A polypropylene resin is a polymer obtained by carrying out the addition polymerization of the propylene under existence of a transition metal catalyst. Although this polymer is the structure which the methyl group combined alternately [of methylene chain carbon], since the carbon element which this methyl group combined is an asymmetric center, the classification of syndiotactic one, isotactic one, and atactic ** is possible for it by the stereoregularity of the chain. The thing of which [these] solid ordered structure may be used, and two or more sorts can also be used together. Moreover, a polypropylene resin may have branching structure.

[0011] Especially a limit does not have a polypropylene resin in the manufacture or catalyst to be used, and it can use the thing of well-known arbitration, such as a TSUIGURA Natta system catalyst and a metallocene system catalyst, for them. In addition, there is especially no limit in the molecular weight of these polypropylene resins, the thing of the usual range of 0.1–50 is especially preferably used for a melt index, and the thing of the range of 0.5–30 is desirable.

[0012] Polyamide system resin is the polymer which can carry out heating fusion including amide association (–NHCO–) into a principal chain, and there are aliphatic series polyamides and aromatic polyamide. As an example of aliphatic series polyamides, polytetra ethylene adipamide (Nylon 46), the poly caprolactam (nylon 6), polyhexamethylene adipamide (Nylon 66), the copolymerization polyamide that contains a dimerization fatty acid as a copolymerization component, polyhexamethylene sebacamide (Nylon 610), polyhexamethylene DODEKAMIDO (Nylon 612), a poly undecanone lactam (Nylon 11), the poly DODEKANO lactam (Nylon 12), etc. are mentioned.

[0013] The polyamide obtained from the polyamide, the terephthalic acid and/or isophthalic acid which are obtained from the polyamide obtained from a terephthalic acid and/or isophthalic acid, and a hexamethylenediamine, the polyamide obtained from an adipic acid and meta-xylylene diamine, a terephthalic acid and/or isophthalic acid, an adipic acid, and a hexamethylenediamine as an example of aromatic polyamide, an adipic acid, and meta-xylene diamine, the copolymerization polyamide which contains 1,3-phenylenedioxy diacetate as a copolymerization component are mentioned. Even if these are independent, they can also use two or more sorts together.

[0014] In aliphatic series polyamides, since itself is excellent in respect of the balance of toughness and rigidity, nylon 6 and Nylon 66 are suitable. Moreover, the polyamide obtained from the polyamide obtained from a terephthalic acid and/or isophthalic acid, and a hexamethylenediamine, the polyamide obtained from an adipic acid and meta-xylylene diamine, a terephthalic acid and/or isophthalic acid, an adipic acid, and a hexamethylenediamine in aromatic polyamide, the copolymerization polyamide which contains 1,3-

phenylenedioxy diacetate as a copolymerization component are suitable at the point that gas barrier nature is excellent.

[0015] When there is especially no limit in the molecular weight of polyamide system resin, the relative viscosity measured in 25-degree C concentrated sulfuric acid can usually choose in 0.5–5.0 and it chooses from a viewpoint of toughness and a moldability, especially the thing of the range of 0.8–4.0 is desirable.

[0016] Aromatic series polycarbonate system resin is a polymer manufactured by the reaction of one or more sorts of bisphenols which may contain polyhydric phenols as a copolymerization component, and carbonates, such as bis-alkyl carbonate, bis-aryl carbonate, and a phosgene. Aromatic series polycarbonate system resin does not have a limit in the manufacture approach. For example, the alkali-metal salt of (1) bisphenols and a carbonate derivative [activity /nucleophilic attack] are used as a raw material. The interfacial polymerization which carries out a polycondensation reaction by the interface of the organic solvent and alkaline water which dissolve a generation polymer, (2) Bisphenols and carbonate derivatives [activity /nucleophilic attack] (phosgene etc.) are used as a raw material. The pyridine method and (3) which carry out a polycondensation reaction in organic bases, such as a pyridine, bisphenols and carbonates, such as bis-alkyl carbonate and bis-aryl carbonate, are used as a raw material. It could be manufactured by which approach learned from the former, such as a melting polymerization method which carries out melt polycondensation.

[0017] There is especially no limit in the molecular weight of aromatic series polycarbonate system resin, and it usually considers as a 40-degree C tetrahydrofuran (THF) solvent, and measures with gel permeation chromatography (GPC), and 15,000 or more have the good weight average molecular weight Mw as contrast in single molecular weight distribution polystyrene. If toughness and shaping ease are taken into consideration, the thing of the range of 35,000–65,000 is most preferably [preferably /choosing in 20,000–80,000 / , and] suitable. The above-mentioned aromatic series polycarbonate system resin may be independent, or may use plurality together.

[0018] Aromatic polyester system resin is polyester which has in a chain the aromatic series ring obtained by the condensation reaction of dicarboxylic acid or its ester plasticity derivative, and a diol or its ester plasticity derivative. As an example of aromatic polyester system resin Polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, polypropylene terephthalate, Polyalkylene terephthalate, such as polyhexamethylene terephthalate and polycyclohexane dimethylene terephthalate, The Pori (ethylene terephthalate /ethylene isophthalate) copolymer, Polyalkylene phthalate, such as the Pori (butylene terephthalate /butylene isophthalate) copolymer, The polyalkylene terephthalate containing aliphatic series dicarboxylic acid, such as polyalkylene naphthalate, such as polyethylenenaphthalate and polybutylene naphthalate, and the Pori (butylene terephthalate /butylene dodeca dioate) copolymer, etc. is mentioned. Even if these are independent, they can also use two or more sorts together.

[0019] It is polyalkylene naphthalate, such as polyalkylene terephthalate, such as being suitably used in this invention among these, polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, and polycyclohexane dimethylene terephthalate, polyethylenenaphthalate, and polybutylene naphthalate, and polyethylene terephthalate and polybutylene terephthalate are the most suitable. The limiting viscosity [eta] which especially the limit did not have in the molecular weight of the aromatic polyester used by this invention, and used the mixed solvent of the weight ratio 1:1 of a phenol and tetrachloroethane preferably, made concentration 1 g/dl, and was measured at 30 degrees C is the thing of the range of 0.5 – 3.0 dl/g. It is not desirable, in order that toughness falls extremely, and melt viscosity may be too large and may cause trouble to shaping, in being conversely larger than this range if limiting viscosity is smaller than this range.

[0020] polyacetal system resin — a degree type, i.e., $-(O-CHR-)_n-$, and [— a hydrogen atom or the hydrocarbon group of carbon numbers 1–5, and n of R are the natural numbers among a formula.] It is the polymer which comes out and makes a subject the repeat unit of the oxy-alkylene structure shown. There is no limit in the manufacture approach, polyoxymethylene is mentioned as typical structure, and it is usually manufactured by the ring opening polymerization of a trioxane. Moreover, it is usable as long as what most principal chains could also use the polyacetal copolymer which consists of oxy-methylene chains, and carried out bridge formation or graft denaturation by the well-known approach has thermoplasticity. Polyacetal system resin may be independent or may be two or more sorts of concomitant use. There is especially no limit in the molecular weight of the polyacetal resin used by this invention, a melt index can choose in 1–25 preferably, and it is the thing of the range of 5–25 still more preferably.

[0021] Polyphenylene ether system resin is the polymer to which benzene ring residue was connected through ether linkage, and heating fusion can be carried out. These are polymers manufactured by using phenols or its reactant derivative as a raw material by the oxidative coupling polymerization by the oxygen or oxygen content gas using a well-known approach, for example, an oxidative coupling catalyst, etc. Although explained by JP,4-239029,A etc. in full detail, as typical phenols, methyl phenol, such as a phenol, o-cresol, 2, 6-xyleneol, 2, 5-

xylenol, 2 and 3, and a 6-trimethyl phenol, is mentioned, and these phenols may be used for examples, such as these phenols and a polymerization catalyst, as independent or two or more sorts of combination. As most common polyphenylene ether resin, the Pori (2, 6-dimethyl -1, 4-phenylene) ether or the copolymer which makes this main structure is mentioned. Even if polyphenylene ether system resin is also independent, two or more sorts can also be used together.

[0022] As for especially a limit, to the molecular weight of the polyphenylene ether resin used for this invention, it is more desirable for there to be nothing, and for the 25-degree C limiting viscosity [eta] of the chloroform solution of 0.6g /dl concentration to usually be chosen within the limits of 0.2 - 0.6 dl/g, and to choose out of the point of toughness and a moldability within the limits of 0.35 - 0.55 dl/g.

[0023] Poly arylene sulfide system resin is the polymer to which aromatic series residue was connected through thioether association, and heating fusion can be carried out. The example and the manufacture approach of such polymer structure are explained by JP,5-194851,A in full detail. the principal chain structure where it is suitably used in this invention — a degree type, i.e., $-(S-\phi)-n-$, and [— it is the natural number as which phi means a phenylene group among a formula and n means the repeat of each structure.] [the polyphenylene sulfide come out of and expressed, and a degree type, i.e., $-(S-\phi)-m-(SO_2-\phi)-n-$, — the array each repeat unit of whose which is the natural number as which phi means a phenylene group among a formula and m and n mean the repeat of each structure, and is expressed with m and n constitutes random arrangement or a block — you may be any.] It comes out and is the polyphenylene sulfide sulfone expressed. Even if these are independent, they can also use two or more sorts together.

[0024] There is no molecular weight of poly arylene sulfide system resin, can usually be made into weight average molecular weight, and can choose especially a limit in 10,000-500,000. From a viewpoint of toughness and a moldability, it is the thing of the range of 30,000-300,000 more preferably. This weight average molecular weight can be calculated with gel permeation chromatography (GPC), for example, when it is a polyphenylene sulfide, 1-chloronaphthalene can be used as an expansion solvent.

[0025] Acrylic resin is the homopolymer or copolymers of an acrylic-acid derivative, such as an acrylic acid or its ester, a methacrylic acid or its ester, acrylamide, methacrylamide, acrylonitrile, and a methacrylonitrile. as an acrylic-acid derivative — the "plastic material lecture" of ***** — it is indicated by the 16th volume etc. As a typical thing, a methyl acrylate, an ethyl acrylate, butyl acrylate, acrylic-acid phenyl, a methyl methacrylate, ethyl methacrylate, methacrylic-acid butyl, methacrylic-acid hydroxyethyl, methacrylic-acid phenyl, acrylamide, methacrylamide, acrylonitrile, a methacrylonitrile, etc. are mentioned.

[0026] There is especially no limit in the manufacture approach of acrylic resin, and it is manufactured according to the radical polymerization by the gestalt of arbitration, such as a bulk polymerization, a suspension polymerization, and an emulsion polymerization. Polymethyl-methacrylate (PMMA) resin is mentioned as typical acrylic resin. Acrylic resin may be independent or may be two or more sorts of concomitant use. There is especially no limit in the molecular weight of the acrylic resin used for this invention, the thing of the range of 1-20 usually has a desirable melt index, and the thing of the range of 5-15 is still more desirable.

[0027] Styrene resin uses the homopolymer of a styrene derivative, and a styrene derivative as a principal component, and means the copolymer resin of this and the vinyl compound which can be copolymerized. as this styrene derivative, mentioning aromatic series vinyl compounds, such as styrene, alpha methyl styrene, vinyl naphthalene, and p-chloro styrene, cuts. As a vinyl compound which can be copolymerized, a methyl acrylate, an ethyl acrylate, butyl acrylate, acrylic-acid phenyl, a methyl methacrylate, ethyl methacrylate, methacrylic-acid butyl, methacrylic-acid hydroxyethyl, methacrylic-acid phenyl, acrylamide, methacrylamide, acrylonitrile, a methacrylonitrile, etc. are mentioned. A rubber component can also be made to live together in case the polymerization of the above-mentioned aromatic series vinyl compound etc. is carried out.

[0028] There is especially no limit in the manufacturing method of styrene resin, and it is manufactured according to the radical polymerization by the gestalt of arbitration, such as a bulk polymerization known from the former, a suspension polymerization, a massive-suspension polymerization, an emulsion polymerization, and an emulsification-bulk polymerization. As typical styrene resin, polystyrene (PS), rubber strengthening polystyrene (HIPS), an acrylonitrile styrene copolymer (AS resin), acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS plastics), an acrylonitrile-acrylic rubber-styrene copolymer (AAS resin), an acrylonitrile-EPDM-styrene copolymer (AES resin), etc. can be illustrated, and these may be independent or may be two or more sorts of concomitant use. There is especially no limit in the molecular weight of styrene resin, the thing of the range of 0.5-25 has an especially desirable melt index, and the thing of the range of 5-20 is desirable.

[0029] Above (a) The thermoplastics as a component is particulate matters, such as a bead, Cram, and powder, and its range whose mean particle diameter is 0.5-1,000 micrometers is desirable. The range of 0.5-100 micrometers has [especially,] the desirable still more desirable thing of the range of 0.5-500 micrometers, and the thing of the range of 0.5-10 micrometers is the most desirable. (a) Even if the thermoplastics as a

component is independent, it can also use together two or more sorts of things of a different kind. Moreover, (a) A component can also use together other thermoplastics which was not illustrated, unless it is not limited to what was illustrated above and the main point of this invention is spoiled.

[0030] It sets to this invention and is (b). When the stratified compound as a component raises a differential handbill, the mechanical strength of a constituent, and thermal resistance to the thermoplastics constituent of this invention and it is processed into a film from this constituent, the heat-sealing nature of a film and the surface smooth nature of a film are not worsened, and the function which raises the gas barrier nature of a film is achieved. (b) The stratified compound as a component is either a sheet silicate or a stratified phosphoric acid salt, and has cleavability. Cleavability is the property in which a stratified compound can newly form the layer structure with a thickness of 10nm or less according to external force, such as a shear, here. Therefore, the stratified compound used for the thermoplastics constituent of this invention is the interaction which it is desirable for the repeat unit length of periodic structure to be 10nm or less, and has dissociation energy with this comparatively smaller still periodic structure, for example, van. der It may be most desirable to be maintained by the Waals force, ionic bond, hydrogen bond, etc., and any of a natural article and synthetic compounds are sufficient as it.

[0031] (1) The following are mentioned as a sheet silicate.

(a) A 1:1 mold clay mineral, i.e., a kaolinite, dickite, halloysite, an ANCHIGO night, chrysotile (b), etc. a 2:1 mold clay mineral — that is A montmorillonite, hectorite, fluorine hectorite, saponite, Smectites, such as beidellite, a SUCHIBUN site, and a vermiculite Micas, such as a muscovite and phlogopite, fluorine phlogopite, a fluorine muscovite, K mold fluorine TENIO light, Non-bloating tendency synthetic mica, such as a K mold 4 silicon mica, Li mold fluorine TENIO light, Bloating tendency synthetic mica, such as Na mold fluorine TENIO light, a Na mold 4 silicon fluorine mica, and a Li mold 4 silicon fluorine mica Margarite, pyrophyllite, talc, chlorite (c), etc. Stratified Pori silicate, Namely, α -Na₂ Si₂O₅, β -Na₂ Si₂O₅, and KHSi₂O₅, The hydrate of 2O₅-K₂ Si₂O₅ and NaHSi₃ monohydrate (money dynamite), 4O₉-Na₂ Si₅ monohydrate (MAKATAITO), and Na₂ Si₈O₁₇, the hydrate (MAGADIAITO) of Na₂ Si₁₄O₂₉, the hydrate of Na₂ Si₂₀O₄₁ (Kenya Ito), etc. [0032] (2) The following are mentioned as a stratified phosphoric acid salt.

(a) 2- α -compound (HPO₄)₂, i.e., α -Zr, and α -Zr (HPO₄)₁ monohydrate, Zirconium salts, such as 2- α -Zr (KPO₄)₃ monohydrate, and α -Ti (HPO₄)₂, Tin salt, such as titanium salts, such as 2- α -Ti (HPO₄)₁ monohydrate, and 2- α -Sn (HPO₄)₁ monohydrate (b) etc. γ -compound, Namely, 2- γ -Zr (HPO₄)₂ and γ -Zr (HPO₄)₂ monohydrate, 2- γ -Ti (HPO₄)₂ and γ -Ti (HPO₄)₂ monohydrate, 2- γ -Ti (NH₄ PO₄)₁ monohydrate (c), etc. A thing with unsymmetrical layer structure, i.e., 1.3 (HPO₃)-Zr(HPO₄)_{0.7} 0.5 monohydrate etc.

[0033] Even if the above-mentioned stratified compound is independent, two or more sorts can also be mixed and used for it. Among these stratified compounds, the sheet silicate which has cation-exchange ability, such as smectites, non-bloating tendency synthetic mica, and bloating tendency synthetic mica, for the purpose of improvement in a mechanical strength, an elastic modulus, and heat-resistant deformans, or talc is excellent in respect of effectiveness, economical efficiency, and acquisition ease, and a montmorillonite and Na mold fluorine TENIO light are the optimal especially. Moreover, when a matrix is crystalline polymer, it is desirable at the point which discovers the nucleating additive effectiveness excellent in talc, a kaolinite, etc. For the purpose of improvement in gas barrier nature, the sheet silicate which has cation-exchange ability, such as smectites and bloating tendency synthetic mica, a stratified phosphoric acid salt, and stratified arsenate are suitable, and stratified phosphoric acid salts, such as sheet silicates, such as a montmorillonite and Na mold fluorine TENIO light, and a phosphoric acid zirconium, are the optimal especially.

[0034] The stratified compound used by this invention contains the compound of non-reactivity substantially between layers. "It is non-reactivity substantially" means substantially that they are matrix resin and the thing which cannot react under the processing conditions of this constituent for the reasons of steric hindrance etc., although the compound (a guest is called hereafter) contained between layers has such a reactant functional group without the functional group which has reactivity with the thermoplastics used as a matrix. Specifically, an organic compound or a molecularity compound is meant. Here, an organic compound means the compound which can form a molecule although a molecularity compound does not contain a carbon atom for the compound containing a carbon atom, respectively.

[0035] Unless the above-mentioned guest has the operation which checks the cleavage of a layer, for example, the bridge formation operation by the firm chemical bond of layers etc., there is no limit in the class. Because, this guest's main role is the force between the layers which resist the cleavage of a layer, for example, the ionic bond between layers, hydrogen bond, coordinate bond, a pi electron interaction, and van. der It is because it is in attenuation or making it disappear substantially about the Waals force etc.

[0036] The (a) sheet silicate is received as such a guest's example. Organic compounds, such as amines,

alcohols, a urea, and organic onium ion, Or the hydroxide and (b) stratified phosphoric acid salt which have molecularity, such as nickel hydroxide, an aluminum hydroxide, chromium hydroxide, and zirconium hydroxide, are received. The compound in which intercalations, such as amines and alcohols, are possible, ethylene oxide, The possible compound of the phosphoric acid radical and phosphite radical of layers, such as organic phosphonic acid, such as a compound in which ring opening reaction is possible, phenylphosphonic acid, and benzyl phosphonic acid, by the acid radical or phosphite radical which does not get between layers, such as oxiranes, such as propylene oxide, and exchange reaction is mentioned.

[0037] As a desirable guest's chemical structure, what is fixed to a layer by the ionic bond of one functionality or firm chemical bond like covalent bond is mentioned among these guests from a viewpoint of the thermal stability at the time of toughness maintenance and melting processing of a resin constituent. More specifically as what is depended on ionic bond, oxiranes, organic phosphonic acid, etc. to a stratified phosphoric acid salt are mentioned as what is depended on covalent-bond nature, such as organic onium ion to the sheet silicate which has cation-exchange nature, and a stratified phosphoric acid salt. Especially, what is fixed by ionic bond is desirable. A thing including many hydrophobic structures, for example, the organic onium ion which has a with a carbon numbers of 12 or more alkyl group, is mentioned still more preferably.

[0038] When the guest fixed between layers improves the wettability of an interface with matrix resin, it is guessed by easing the stress concentration in the interface at the time of stress impression, and fixing to a layer the effectiveness of improving the toughness of a resin constituent, and a guest that it is what is depended on it being hard coming to separate also at the time of heating melting of a resin constituent that the resin constituent of this invention is excellent in the thermal stability at the time of toughness maintenance and melting processing. That is, in the thermoplastics constituent of this invention, although the structure of cross linkage through a dispersion layer is formed and problems, such as remarkable thickening and gel formation, may arise if a guest reacts with matrix resin when the guest is being fixed to the layer since a guest is non-reactivity as substantially as matrix resin, it becomes possible to avoid this.

[0039] Safety may be required when the resin constituent of this invention is used for the application of the high barrier nature film for food packing. When safety is required, it is suitable as organic onium ion to use the ammonium ion of alpha-amino acid, such as an alanine, a valine, a leucine, an isoleucine, a phenylalanine, a thyrasin, a threonine, a serine, a proline, a tryptophan, a cysteine, an asparagine, a glutamine, an aspartic acid, glutamic acid, a lysine, an arginine, and a histidine. Even if such organic onium ion is independent, it can also use together and use two or more sorts.

[0040] The purpose of this invention can attain the thermoplastics constituent of this invention effectively, so that extent of the differential powder of the stratified compound distributed by the resin of a matrix becomes high. When the resin of a matrix was contained and distributed, according to the experiment of this invention persons, it chose in 0.01 – 40% of the weight of the range by having made the content into the ash content, and it understood that 40% of the weight or more of the stratified compound which carried out the content needs to make 0.05–10nm in thickness distribute a distributed condition. Here, with the ash content of a stratified compound, weigh about 1.5g of samples precisely, and it is made to heat and decompose at the temperature of 650 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 2 hours, and computes from the weight of residue. However, it is the value amended by the cracked residue of the pure thermoplastics beforehand measured on this condition.

[0041] Since specific gravity becomes large too much and the toughness of mold goods may fall if the purpose of this invention cannot attain effectively that an ash content is less than 0.01 % of the weight but it exceeds 40 % of the weight, neither is desirable. this ash content — the point of the balance of a mechanical strength, rigid improvement and the manifestation of gas barrier nature, and the toughness of a constituent — it is — desirable — 0.1 – 30% of the weight of the range — further — desirable — 0.5 – 20% of the weight of the range — it is 1 – 10% of the weight of the range most preferably.

[0042] What is necessary is just to choose the amount of the stratified compound occupied to all thermoplastics constituents in 0.01 – 80% of the weight of the range in the thermoplastics constituent of this invention, in order to consider as 0.01 – 40% of the weight of the range by making the content of a stratified compound into an ash content. This desirable range is [0.5 – 30% of the weight of the range and the most desirable thing of 0.5 – 50% of the weight of the range and a still more desirable thing] 0.5 – 20% of the weight of range. In addition, in using fine-particles complex as a masterbatch for dilution, let still more preferably most preferably the amount of the stratified compound occupied to all thermoplastics constituents be 30 – 80% of the weight of the range 20 to 80% of the weight ten to 80% of the weight.

[0043] In order to attain the purpose of this invention effectively, according to the experiment of this invention persons, it turned out that distribution of the above-mentioned stratified compound needs to make 40% of the weight or more of the stratified compound made to contain the range of 0.05–10nm average thickness. When

mold goods are films as the thing of the range of 0.05–10nm average thickness is less than 40 % of the weight, gas barrier nature is inadequate, and ** is 70 % of the weight or more most preferably 60% of the weight or more.

[0044] In order to manufacture the thermoplastics constituent of this invention, it is necessary to impress the shear and compressive force beyond shear rate 500sec^{-1} to the mixture of fine-particles-like thermoplastics and a stratified fine-particles-like compound under the temperature conditions of under the softening temperature of thermoplastics at coincidence. Here, in the case of crystalline polymer, the melting point is meant, and, in the case of a non-crystalline polymer, the softening temperature of thermoplastics means glass transition temperature, respectively. Although thermoplastics may be independent or two or more kinds of mixture is sufficient as it as aforementioned, in the case of the latter, the softening temperature of the lowest resin of softening temperature must be used for it. Moreover, the softening temperature in the case of polyphenylene ether, a polyamide, polyolefine and a polyamide, aromatic polyester, an aromatic series polycarbonate and aromatic polyester, polyolefine and polyphenylene ether, polystyrene, etc. means as thermoplastics the softening temperature which usually forms the continuation layer.

[0045] Making indispensable the temperature conditions of under the softening temperature of thermoplastics heats the thermoplastics of a raw material in the range which does not carry out melting, and it is in making the stratified compound which carried out cleavage to altitude at this heated fine-particles-like the front face thru/or the surface section of thermoplastics adhere. However, the whole quantity of the stratified compound which carried out cleavage of the fine-particles complex to the front face of thermoplastics fine particles does not need to adhere. The fine-particles complex in which the stratified compound carried out cleavage to altitude, and adhered to the front face thru/or the surface section of thermoplastics fine particles by impression of a shear and compression generates. Since this fine-particles complex gives the cleavage distribution condition of having excelled extremely, also in the melting mixing processing by the melting equipment of thermoplastics with comparatively weak mixed effectiveness, for example, a single screw extruder, this cleavage structure is presumed to be what is being substantially generated in fine-particles complex.

[0046] In order to manufacture fine-particles complex, after carrying out specified quantity weighing capacity of fine-particles-like thermoplastics and the stratified fine-particles-like compound, respectively, they are mixed well first. Subsequently, it mixes under heating /stirring, impressing a shear and compressive force. What is indicated by JP,3-42054,A ***** is mentioned as an example of the suitable equipment for this actuation. In addition, unless the main point of this invention is spoiled, well-known non-thermoplasticity components, such as various kinds of resin additives, for example, an inorganic filler, metal fine particles, and thermosetting resin, a thermostabilizer, an ultraviolet ray absorbent, a pigment, an antioxidant, a plasticizer, an antistatic agent, etc. can be blended with fine-particles-like thermoplastics.

[0047] Although the shear at the time of manufacturing fine-particles complex, the desirable reinforcement at the time of compressing, and impression time amount were changed according to the class, the configuration and particle size of raw material thermoplastics, the class, the configuration, particle size and cleavability of a stratified compound, both mixed rate, temperature conditions, etc., according to the experiment of this invention persons, it turned out that they need a shear and compressing beyond shear rate 500sec^{-1} . A stratified compound does not carry out cleavage to it being less than [shear rate 500sec^{-1}] preferably, and the fine-particles complex which carried out distributed adhesion is not obtained by homogeneity at the fine-particles front face thru/or the surface section of thermoplastics. The range of $1,000\text{--}50,000\text{sec}^{-1}$ is desirable in beyond shear rate 500sec^{-1} , and the range of $8,000\text{--}35,000\text{sec}^{-1}$ is [the range of $5,000\text{--}40,000\text{sec}^{-1}$ is still more desirable, and] the most desirable. However, impression of too much shear and compression destroys the phase structure of a stratified compound too much, has an attaining [the purpose of this inventions, such as gas barrier nature,]-effectively case, and is not desirable.

[0048] In the thermoplastics constituent of this invention, especially when matrix resin makes polyamide system resin a subject, the resin constituent for gas barrier films which was excellent with the toughness of said guest origin and a modulus of elasticity is obtained. This has the gas barrier nature which was excellent in polyamide system resin itself, and crystallinity with comparatively high sheet silicate or stratified phosphoric acid salt, and is presumed to be what is depended on having layer structure with a large area. Moreover, when polyamide system resin is aromatic polyamide resin, the further excellent gas barrier nature, especially the gas barrier nature excellent in the high-humidity condition are demonstrated.

[0049] When adding mixing with fine-particles complex and thermoplastics, and the resin additive of further the above-mentioned various kinds and considering as the thermoplastics constituent for mold-goods manufacture, especially the mixed approach is not restricted and can adopt the various approaches learned from the former. This process is because it is not the purpose that the purpose distributes the stratified compound which has already been contained in fine-particles complex and which carried out cleavage to a thermoplastics matrix, and

it promotes the further cleavage by powerful shearing mixing. However, since better mixed distribution agrees with the main point of this invention, its approach accompanied by the comparatively strong shear of a twin screw extruder, Brabender, etc. is desirable.

[0050] In order to manufacture the mold goods made into the purpose from the thermoplastics constituent of this invention, it can manufacture with the forming technique known from the former as forming technique of thermoplastics, such as compression molding, injection molding, extrusion molding, blow molding, and calender shaping. When manufacturing a film, melting kneading is carried out with an extruder, the mixture of fine-particles complex or fine-particles complex, and thermoplastics is extruded in the shape of a film from T-die or an inflation die, it extends to 2 shaft orientations, and the target product film is obtained.

[0051] From the thermoplastics constituent of this invention to a machine part; A gas tank, a gasoline hose, Materials for autoparts, such as an instrumental music panel; Personal computer housing, Materials for electrical machinery and apparatus housing, such as facsimile housing, TV housing, and VTR housing; Portable telephone, Materials for an electronic-parts package, such as materials; electromagnetic wave shielding films for a package, such as food for materials; retorting for electromagnetic wave shielding, such as OA equipment and automobile instrument housing; Materials for optical instruments, such as films for a materials; CD package for liquid envelopes, such as a medical-application infusion solution bag, etc., In a very broad application, it is useful.

[0052]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited to these written examples, unless the summary is exceeded. In addition, in the following examples, various kinds of evaluation trials were based on the approach of a publication next.

(1) Under nitrogen-gas-atmosphere mind, at the temperature of 650 degrees C, it decomposed thermally for 2 hours and about 1.5g sample in which the ash content carried out measurement precise weighing was computed from the weight of residue. However, the amount of cracked residue of pure thermoplastics was beforehand measured and amended on these conditions.

(2) Based on tension test ASTM-D638, yield strength YS (kg/cm²) and elongation after fracture UE (%) were measured.

(3) It measured based on light transmission ASTM-D1003.

(4) The distributed condition of the layer in an ultrathin section (about 0.1-micrometer thickness) was observed with Hby average thickness Hitachi, Ltd.7000 transmission electron microscope of a stratified compound. The quantum of the average thickness of a stratified compound was computed by the image analysis (NIH Image of public domain software) by the computer of a 150,000 times [40,000 times to] as many image as this.

[0053] To the thermoplastics of the shape of fine particles shown in the [examples 1-11] table -1, 3 % of the weight (the montmorillonite and the inorganic content which make a guest the Hojun Kogyo Co., Ltd. make and ESUBEN 74; dimethyl distearyl ammonium are about 60 % of the weight) of fine-particles-like organic bentonites, in addition, both were mixed and mixed fine particles were obtained. these mixed fine particles — the Hosokawa Micron CORP. make — by mechano fusion system AM-15F, processing (this processing is hereafter called MF processing for short) which impresses a shear and compressive force to coincidence on the conditions shown in Table -2 was performed, and the fine-particles composite was obtained. The detail of the conditions of MF processing is as having been shown in Table -2. Using the lab PURASUTO mill twin screw extruder (Product made from an Oriental energy machine, the diameter of 25mm, the different direction rotation screw, rotational frequency 150rpm), with the melting temperature shown in Table -2, it melting-extruded and the obtained fine-particles composite was pelletized. The test piece for the tension tests of ASTM-D638 specification was fabricated on the barrel temperature and the die-temperature conditions which were shown in Table -2 using the screw mold injection molding machine (Jby the Japan Steel Works, Ltd.28SA) (screw speed: 150rpm) using the obtained pellet. Various evaluation test results are shown in Table -3.

[0054] Mixed fine particles, the fine-particles composite, the pellet, and the test piece were obtained in the same procedure in examples 1-11, without carrying out MF processing for the fine-particles-like thermoplastics and fine-particles-like organic bentonite which were used for the [examples 1-11 of comparison] examples 1-11, and various evaluation trials were performed. A result is shown in Table -3.

[0055] Without blending a stratified compound with the thermoplastics of the shape of fine particles used for the [examples 12-22 of comparison] examples 1-11, the pellet and the test piece were fabricated and various evaluation trials were performed. A result is shown in Table -3.

[0056]

[Table 1]

表-1

熱可塑性樹脂の種類	略 号	重合度等 ^{a)}	測 定 条 件	粉体粒径 ^{b)} (μm)
ポリプロピレン	P P	M I = 1. 9	ASTM D1238. 190℃. 2.16kg/cm ² 荷重[g/(10分)]	<250
ナイロン6	P A 6	$\eta_{\text{rel}} = 3. 5$	25℃濃硫酸、濃度1g/dl	<250
ナイロン66	P A 6 6	$\eta_{\text{rel}} = 3. 0$	25℃濃硫酸、濃度1g/dl	<250
非晶性ナイロン	A P A ^{c)}	$\eta_{\text{rel}} = 2. 0$	25℃濃硫酸、濃度1g/dl	<250
芳香族ポリカーボネート	P C C)	M w = 45,000	PSt 対照GPC, THF 溶媒	<250
ポリフェニレンテレフタレート	P B T	$[\eta] = 1.2\text{dl/g}$	30℃ $\text{N,N-dimethylacetamide}$ =1/1重量比、濃度1g/dl	<250
ポリエチレン	P O M	M I = 1 3	ASTM D1238. 190℃. 2.16kg/cm ² 荷重[g/(10分)]	<250
ポリエチレンテレフタレート	P P E	$[\eta] = 0. 47$	25℃CHCl ₃ 、濃度0.6g/dl	<100
ポリエチレンスルフィド	P P S	M w = 223,000	PSt 対照GPC, 1-メチルピロリジン溶媒	<250
ポリカルボキシレート	A C R	M I = 6. 0	ASTM D1238. 230℃. 3.8kg/cm ² 荷重[g/(10分)]	<100
ポリスチレン	P S t	M I = 9. 1	JIS K6870. 200℃. 5kg/cm ² 5.0kg/cm ² 荷重[g/(10分)]	<100

- a) M I : メルトインデックス、 η_{rel} : 相対粘度、M v : 粘度平均分子量、
 $[\eta]$: 極限粘度、M w : 重量平均分子量
b) 篩により分級したので、通過した篩の目のサイズで示した。
c) インフタル酸/テレフタル酸 (2. 5/1モル比)、ヘキサメチレンジアミンを原料とする。

[0057]

[Table 2]

表-2

樹脂の種類	MF 処理条件		剪断速度 sec^{-1}	溶融押出 温 度 (℃)	射出成形温度 (℃)	
	最高温度 (℃)	時間 (分)			バレル	金型
P P	100	20	17. 200	190 ^{a)}	190	60
P A 6	180	20	25. 600	280	280	90
P A 6 6	180	20	25. 900	290	290	90
A P A	110	40	33. 600	270	270	90
P C	190	20	18. 100	290	290	90
P B T	170	20	20. 100	270	250	90
P O M	150	20	22. 900	190	190	90
P P E	190	20	12. 400	320	310	90
P P S	190	20	8. 570	310	310	130
A C R	80	40	16. 200	230	230	60
P S t	80	40	13. 600	220	220	60

- a) チバガイギー (株) 製イルガノックス1010とイルガフォス168を各0. 1重量%を安定剤として添加した。イルガノックスとイルガフォスは共に登録商標。

[0058]

[Table 3]

表-3

項 目 番 号	樹脂の 略号	灰分量 (wt%)	Y S (kg/cm ²)	U E (%)	光線透過 率 (%)	厚さ0.05-10 mmの分散物 の割合(%)
実施例 1	PP	2.01	330	120	---	45
" 2	PA6	1.98	970	36	---	90
" 3	PA66	1.97	940	23	---	80
" 4	APA	2.02	1100	42	89	80
" 5	PC	1.95	660	49	85	95
" 6	PBT	1.98	590	27	---	70
" 7	POM	2.00	700	18	---	70
" 8	PPE	2.02	770	32	---	95
" 9	PPS	1.99	880	9	---	90
" 10	ACR	1.98	---a)	2	86	85
" 11	PS t	1.95	---a)	1	84	85
比較例 1	PP	2.03	310	110	---	5
" 2	PA6	2.00	930	20	---	35
" 3	PA66	2.01	900	10	---	30
" 4	APA	1.99	1020	21	75	30
" 5	PC	1.96	640	22	78	20
" 6	PBT	1.96	570	24	---	20
" 7	POM	2.03	690	12	---	15
" 8	PBT	1.96	570	24	---	20
" 9	POM	2.03	690	12	---	15
" 10	PPE	2.01	760	14	---	35
" 11	PPS	2.01	870	7	---	30
" 12	ACR	1.97	---a)	2	73	20
" 13	PS t	1.99	---a)	1	71	15
" 14	PP	---	300	>200	---	---
" 15	PA6	---	820	181	---	---
" 16	PA66	---	830	64	---	---
" 17	APA	---	980	114	91	---
" 18	PC	---	600	130	89	---
" 19	PBT	---	550	>200	---	---
" 20	POM	---	660	45	---	---
" 21	PPE	---	740	46	---	---
" 22	PPS	---	850	11	---	---
" 23	ACR	---	---a)	3	93	---
" 24	PS t	---	---a)	1	90	---

a) 降伏せず。

[0059] The following thing is clearer than Table -3.

(1) the yield strength YS (kg/cm²) according to a tension test as compared with the resin constituent (examples 1-11 of a comparison) with which the resin constituent which performed MF processing did not perform (examples 1-11) and corresponding MF processing, and elongation after fracture UE (%) — both excel.

(2) Moreover, when a resin matrix is transparent, the resin constituent which performed MF processing is maintaining the outstanding transparency as compared with (examples 4, 5, 10, and 11) and the resin constituent (the examples 4, 5, and 10 of a comparison, and 11-11) which did not perform corresponding MF processing.

[0060] The dryblend of the nylon 6 of the shape of fine particles indicated in the [example 12] example 2 and the fine-particles-like organic bentonite was carried out by 75/25 (% of the weight), respectively, and mixed fine particles were obtained. MF processing was performed for 20 minutes on the conditions which become shear rate 34,300sec⁻¹ 140 degrees C of maximum temperatures per these mixed fine particles, and time. Subsequently, the dryblend of 4 % of the weight (MF processing fine particles) of this fine-particles composite, 66 % of the weight of nylon 6 pellets, and the 30 % of the weight of the amorphous nylon pellets used in the example 4 was carried out, and it fused using the extruder (monopodium screw: the diameter of 40mm, rotational frequency 30rpm), and extruded in the shape of a film from the T die, and the film with a thickness of 25 micrometers was created. The film-ized conditions in this case were made into the barrel temperature of 250 degrees C, the dice temperature of 250 degrees C, the resin temperature of 240 degrees C, and the rolling-up roll temperature of 120 degrees C.

[0061] The oxygen transmission rate of the obtained film was measured on condition that the temperature of 23 degrees C, 90% of relative humidity, and one atmospheric pressure using the oxygen transmissometry equipment (OXTRAN-10/50H) by the U.S. modern control company. Moreover, the haze (turbidity) of a film was measured

by turbidity meter NDH [by Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.] -300A. A result is shown in Table -4 with the result of other evaluation criteria. In addition, the ash content in a film was 0.59 % of the weight.

[0062] The dryblend of the amorphous nylon of the shape of fine particles in the example of a publication and the fine-particles-like organic bentonite was carried out to the [example 13] example 4 by 85/15 (% of the weight), respectively, and mixed fine particles were obtained. MF processing was performed 110 degrees C of maximum temperatures, and time about these mixed fine particles for 40 minutes on the conditions which become shear rate 33,600sec⁻¹. Subsequently, the dryblend of the 93 % of the weight of the above-mentioned amorphous nylon pellets was carried out to 7 % of the weight (MF processing fine particles) of this fine-particles composite, it film-ized in the same procedure also in the example 12, and various kinds of evaluation trials were performed. A result is shown in Table -4.

[0063] The temperature up was started, after teaching the nylon salt water solution which consists of meta-xylylene diamine 1386g, 1014g of isophthalic acid, 595g of adipic acids, 6.10g of acetic acids, and 2897g of water to the autoclave with a capacity of 2l. which equipped a [example 14] agitator, a thermometer, a pressure gage, a heater, insufflation opening, assistant addition opening, and a reflux condenser and carrying out the nitrogen purge of the inside of an autoclave to it. Internal pressure is 2.5kg/cm². When reached, having opened the bulb of an autoclave and holding this internal pressure, water was made to distill and it condensed. Also during concentration, when the temperature up was continued and inside ** amounted to 190 degrees C, the bulb of an autoclave was closed and the temperature up was continued further. Next, internal pressure is 14kg/cm². Having opened the bulb again in the attained place and holding this internal pressure, water was made to distill and it condensed. After having continued the temperature up also during this concentration, discharging pressure in the place where inside ** amounted to 230 degrees C and returning to atmospheric pressure, the polymerization reaction was further continued at this temperature for 1 hour.

[0064] The relative viscosity measured on the same conditions as the case of the nylon 6 of Table 1 about the aromatic polyamide taken out from the autoclave after reaction termination was 2.0, and was amorphism nature. The vacuum drying was performed at the temperature of 110 degrees C after chip-izing for 32 hours, and fine-particles particle size ground this amorphous aromatic polyamide in grain size of less than 250 micrometers. The dryblend of the amorphous nylon of the shape of these fine particles and the fine-particles-like organic bentonite was carried out by 85/15 (% of the weight), respectively, MF processing was performed on the same conditions as the case of an example 13, subsequently the dryblend of the 93 % of the weight of the amorphous nylon pellets was carried out to 7 % of the weight (MF processing fine particles) of this fine-particles composite, and the same procedure as the case of an example 12 performed film-izing and various kinds of evaluation trials. A result is shown in Table -4.

[0065] What dissolved 80g (ZrOCl₂ and 8H₂O) of chlorination zirconium dioxide 8 monohydrates in 250ml of 2-N hydrochloric acids was added to the container with a [example 15] capacity of 2l. over about 60 seconds, having put in what dissolved 60g of phosphoric acid in 500ml of 2-N hydrochloric acids, and stirring violently by the motor. Generated gel was carried out the ** exception immediately, and it washed until chloride ion was no longer detected by the silver-nitrate trial. Subsequently, heating reflux was continued on the 150-degree C oil bath for 80 hours, carrying out stirring distribution of this gel whole quantity into 1000ml of phosphoric acid water solutions of ten-mol [1.] concentration. After carrying out the generated white solid-state the ** exception and fully rinsing it, when it dried and the wide angle X-ray scattering spectrum was measured, the distance between layers of this thing is 7.5A, and other dispersion peak locations showed that it was alpha-phosphoric acid zirconium.

[0066] Subsequently, it distributed to 2000ml desalted water, and alpha-phosphoric acid zirconium 20g and dry phenylalanine 40g were stirred at 60 degrees C for 5 hours. This was put at the room temperature one whole day and night, and the solid-state which sedimented was carried out the ** exception, and was fully rinsed. When the temperature up of the desiccation article of this thing was carried out to 550 degrees C among a nitrogen air current in thermogravimetric analysis, about 30% of the weight of weight reduction was accepted, and it was considered that the phenylalanine is carrying out the intercalation as an organic component. Dryblend mixing fine particles were obtained for 10 % of the weight of this phenylalanine denaturation phosphoric acid zirconium, and 90 % of the weight of amorphous nylon of the shape of fine particles acquired in the example 14. About these mixed fine particles, MF processing was performed on the same conditions as the case of an example 13, subsequently the dryblend of 10 % of the weight (MF processing fine particles) of this fine-particles composite and the 90 % of the weight of the amorphous nylon pellets was carried out, and the same procedure as the case of an example 12 performed film-izing and various kinds of evaluation trials. A result is shown in Table -4.

[0067] In the example given in the [example 23 of comparison] example 2, the dryblend of fine-particles-like nylon 6 and the fine-particles-like organic bentonite fine particles was changed and carried out to 95/5 (% of

the weight), respectively, and mixed fine particles were obtained. Melting extrusion and a pellet were obtained at the temperature of 280 degrees C about these mixed fine particles using the twin screw extruder (TEM by Toshiba Machine Co., Ltd. 35B, the diameter of 35mm, this direction rotation screw, rotational frequency 150rpm). Subsequently, the dryblend of 20 % of the weight of this pellet, 50 % of the weight of nylon 6 pellets used in the example 12, and the 30 % of the weight of the amorphous nylon pellets was carried out, and film-izing and various evaluations were similarly performed in the example 12 below. A result is shown in Table -4. The ash content of this film was 0.60 % of the weight.

[0068] 25l. water (30 degrees C) is put into a container with a [example 24 of comparison] capacity of 30l., high grade Na montmorillonite (for cation exchange capacity measured with Kunimine Industries make, KUNIPIAF (trademark), and methylene-blue adsorption process, 120meq(s) / 100g, and distance between layers are 12.5A) 270g was added to this, and stirring suspension was carried out. To this, 84g of 12-amino dodecanoic acid and the concentrated hydrochloric acid of the amount equivalent to HCl of equimolar were added, and stirring was continued to it for 6 hours. Stirring was stopped and the solid-state was carried out the ** exception after standing at the room temperature on the 1st. After a lot of water washed the obtained solid-state until chloride ion was no longer detected by the silver-nitrate trial, it dried in 40-degree C warm air oven, and it was made into fine particles. In this way, the distance between layers had expanded the obtained solid-state to 17.2A. After having mixed 130g of solid-states which inserted 12-amino dodecanoic acid between the layers of this montmorillonite, 3021g of epsilon caprolactam, and 320g of 6-amino hexanoic acids, enclosing with the autoclave with an agitator with a capacity of 20l. and carrying out the nitrogen purge of the interior, it stirred at 100 degrees C for 2 hours. Subsequently, the temperature up was carried out to 250 degrees C, the polymerization reaction was advanced, removing the water in a system, the reaction was further continued at 250 degrees C under reduced pressure (whenever [highest reduced pressure] 100Torr), and the polymerization reaction was performed a total for 6 hours. The generated constituent was extracted and chip-ized after **** with nitrogen, and the boiling-water extract removed the water-soluble low-molecular-weight object. Film-izing and various evaluations were similarly performed [in / in 27 % of the weight of this constituent chip that carried out the vacuum drying at 120 degrees C, 43 % of the weight of nylon 6 chips, and 30 % of the weight of amorphous nylon chips used in the example 12 / the example 12] after dryblend. A result is shown in Table -4.

[0069] The dryblend of 70 % of the weight of nylon 6 pellets and 30 % of the weight of amorphous nylon pellets used in the [example 25 of comparison] example 12 was carried out, and film-izing and various evaluations were similarly performed in the example 12 below. A result is shown in Table -4.

[0070]

[Table 4]

表-4

項目 番号	灰分量 (wt%)	酸素透過速度 (cc/m ² /day)	ヘーズ (%)	引張伸び (%)	厚さ0.05-10mm の 分散物の割合(%)
実施例 12	0.59	39	1.5	240	90
" 13	0.62	12	1.6	---	80
" 14	0.60	3.5	1.6	---	85
" 15	0.62	3.9	1.6	---	80
比較例 23	0.60	50	2.9	---	35
" 24	0.63	38	1.5	180	95
" 25	---	53	1.5	260	---

[0071] From Table -4, the following thing becomes clear.

- (1) An example 12 and the example 23 of a comparison are the constituents of the same resin and an additive, and the former considers as MF processing masterbatch. Gas barrier nature is excellent in the former.
- (2) The example 24 of a comparison which took the approach of distributing a clay mineral in the polymerization system of nylon 6 is inferior to an example 12 in toughness (*** elongation) according to the difference of guest structure, although gas barrier nature is excellent.
- (3) The gas barrier nature grant effectiveness by MF processing is clear because the oxygen transmission rate of examples 13-15 is in a low. moreover, the case where matrix resin is aromatic polyamide and the case where inorganic substances other than a clay mineral are used — (an example 15 phosphoric acid zirconium) — it is the same.

[0072]

[Effect of the Invention] this invention is as follows — doing advantageous effectiveness so specially, the industrial utility value is size very much.

1. The mold goods obtained from this constituent are excellent in the balance of mechanical physical properties.

heat-resistant deformants, gas barrier nature, and shaping surface smooth nature including the sheet silicate or stratified phosphoric acid salt which carried out cleavage distribution of the nano meter order which the thermoplastics constituent of this invention does not have in the former. Since the stratified salt currently distributed especially to matrix resin is distributing where the guest between layers like an organic compound or a molecularity compound is included, the outstanding toughness is demonstrated.

2. It is the technique in which the thermoplastics constituent of this invention can be used for various kinds of resin [be /no limit in the class of matrix resin] general-purpose since the manufacture approach is suitably made by use of the physical operation of a shear and compressive force in a sheet silicate or a stratified phosphoric acid salt.

3. When it considers as a film as thermoplastics using polyamide system resin, especially aromatic series Pori Mysidacea, the product film is excellent in gas barrier nature.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-53572

(43) 公開日 平成8年(1996)2月27日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 7/00	K C J			
3/32	K A G			
3/34	K A H			
C 0 8 L 101/00				

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平6-189384

(22) 出願日 平成6年(1994)8月11日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 川井 道生

神奈川県横浜市緑区鳴志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

(72) 発明者 加和 学

神奈川県横浜市緑区鳴志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物、その製造方法およびこの樹脂組成物よりなるガスバリアー性フィルム

(57) 【要約】

【目的】 層状珪酸塩または層状りん酸塩が、微細劈開状態で分散している熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【構成】 (a) 熱可塑性樹脂と、(b) 層状化合物とからなる熱可塑性樹脂組成物において、(b) 成分が層間に実質的に非反応性の化合物を有する層状珪酸塩または層状りん酸塩から選ばれたものであり、灰分量として特定量含み、かつ、特定の範囲で微細劈開状態で分散している熱可塑性樹脂組成物の発明である。

【構成】 この熱可塑性樹脂組成物からは、機械的物性のバランス、耐熱変形性、ガスバリアー性、表面平滑性に優れた成形品が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂と層状化合物とからなる熱可塑性樹脂組成物において、この層状化合物は層間に実質的に非反応性の化合物を有する層状珪酸塩または層状りん酸塩から選ばれたものであり、かつ、灰分として0.01～40重量%の範囲で含んだものであり、マトリックスの熱可塑性樹脂に前記層状化合物の40重量%以上が厚さ0.05～10nmの範囲で分散されてなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 層状化合物の層間に有する非反応性の化合物が、有機オニウムイオンであることを特徴とする請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 有機オニウムイオンが、炭素数12以上のアルキル基を有するものであることを特徴とする請求項2に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】 熱可塑性樹脂が、ポリプロピレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、芳香族ポリカーボネート系樹脂、芳香族ポリエステル系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリアリーレンスルフィド系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂のいずれかから選ばれたものであることを特徴とする、請求項1ないし請求項3いずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】 熱可塑性樹脂が、ポリアミド系樹脂であることを特徴とする、請求項1ないし請求項3いずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項6】 ポリアミド系樹脂が、芳香族ポリアミド類であることを特徴とする請求項5に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項7】 熱可塑性樹脂と層状化合物との粉体混合物に、熱可塑性樹脂の軟化温度未満の温度条件下で、剪断速度500sec⁻¹以上の剪断および圧縮力を同時に印加して粉体複合体、またはこの粉体複合体にさらに熱可塑性樹脂を熔融混合することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【請求項8】 請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物より成形されてなることを特徴とするガスバリアーフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、熱可塑性樹脂組成物、その製造方法およびこの樹脂組成物よりなるガスバリアーフィルムに関する。さらに詳しくは、層状珪酸塩または層状りん酸塩が、マトリックスの樹脂に微細な劈開状態で分散した熱可塑性樹脂組成物、その製造方法およびその用途に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、成形用樹脂材料の物性を改質する目的で、原料樹脂にフィラーを添加することは広く行われている。例えば、最終的に得られる製品を強化したり、

製品フィルムの滑り性を改良する目的でタルク、雲母、ガラスフレーク等の層状化合物が添加されている。しかし、こうした従来技術によると、製品の比重が増加する、成形表面の平滑性が低下する、製品の靱性が低下する、等の欠点があった。こうした欠点の改良策として、フィラーのアスペクト比の向上、または微分散化、即ち、層状化合物の場合にはその薄層化により、改善することができると考えられている。

【0003】こうした層状化合物の薄層化の試みとし

て、特開昭48-103653号公報にポリアミド成形品製造の任意の段階に有機ペントナイトを添加分散する方法が、特開昭51-109998号公報、特開昭62-74957号公報などにポリアミドとこれにイオン結合した陽イオン交換性層状珪酸塩からなる組成物とその製造方法が、それぞれ開示されている。これらの刊行物に開示されている方法により、例えばナイロン6樹脂への分散性を大幅に向上させることができるが、特定の変性処理を行った層状珪酸塩をε-カプロラクタムの熔融重合系へ添加するという、限られたプロセスに適合する技術であり、また柔軟性の低下をきたし、例えばフィルム用途でのヒートシール性、取扱性に問題を生ずる場合もあった。

【0004】また、特開平3-62846号公報には、熱可塑性芳香族ポリエステルに、有機オニウムイオンを結合した陽イオン交換性層状珪酸塩と相溶化剤とを混合した組成物が開示されているが、この珪酸塩のマトリックス樹脂への分散は必ずしも十分ではなく、また分散を向上させるために相溶化剤を添加することがあり、この相溶化剤の添加により、剛性が低下することがあった。さらに、特開平5-306370号公報には、マトリックスとなるポリアミド樹脂中に、層状りん酸塩を単位層レベルで分散させた組成物が開示されているが、成形性の点で十分とは言えなかった。

【0005】一方、本発明者らは、特願平5-245199、特願平5-245200、特願平6-4069、特願平6-22832において、有機オニウムイオンをインターカレーションした陽イオン交換性層状珪酸塩を、マトリックスとなる各種熱可塑性樹脂に熔融混合した樹脂組成物が提案されている。これらで提案されている技術は、熔融混練という汎用的な手段の適用が可能なものであるが、マトリックス樹脂中での珪酸塩の分散は必ずしも十分ではなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記熱可塑性樹脂マトリックスへの層状化合物の分散技術の現状に鑑み、マトリックスとなる各種の熱可塑性樹脂に層状珪酸塩または層状りん酸塩を微細な劈開状態で分散した、熱可塑性樹脂組成物を提供すること、その製造方法、およびその用途を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の諸問題を解消すべく鋭意検討した結果、特定の微分散技術を用いることにより、層状化合物が従来になく微細な劈開状態でマトリックスに分散され、弾性率や靱性などの機械的強度に優れるほか、ガスバリアー性にも優れた成形品が得られる新規な熱可塑性樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】本発明は上記課題を解決するために、請求項第1項に記載の発明においては、熱可塑性樹脂と層状化合物とからなる熱可塑性樹脂組成物において、この層状化合物は層間に実質的に非反応性の化合物を有する層状珪酸塩または層状りん酸塩から選ばれたものであり、かつ、灰分として0.01～40重量%の範囲で含んだものであり、マトリックスの熱可塑性樹脂に前記層状化合物の40重量%以上が厚さ0.05～10nmの範囲で分散されてなるという手段を講じているものである。また、請求項第7項に記載の発明においては、熱可塑性樹脂と層状化合物との粉体混合物に、熱可塑性樹脂の軟化温度未満の温度条件下で、切断速度500sec⁻¹以上の切断および圧縮力を同時に印加して粉体複合体、またはこの粉体複合体にさらに熱可塑性樹脂を熔融混合するという手段を講じているものである。さらに、請求項第8項に記載の発明においては、請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物より成形されてなるガスバリアーフィルムという手段を講じているものである。

【0009】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の熱可塑性樹脂組成物は、必須成分として、(a) 熱可塑性樹脂と(b) 層状化合物との2成分を含んでいる。本発明において、(a) 成分としての熱可塑性樹脂は、(b) 成分としての層状化合物を微分散させるマトリックスとしての機能を果たす。熱可塑性樹脂の種類には特に制限はなく、(b) 成分としての層状化合物を微分散させ、好ましい効果が特に期待されるものとして、ポリプロピレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、芳香族ポリカーボネート系樹脂、芳香族ポリエステル系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリアリーレンスルフィド系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂などが挙げられる。

【0010】ポリプロピレン系樹脂とは、プロピレンを遷移金属触媒の存在下、付加重合して得られる重合体である。かかる重合体はメチレン鎖炭素の一つおきにメチル基が結合した構造であるが、該メチル基の結合した炭素元素は不斉中心であるためその連鎖の立体規則性により、シンジオタクチック、アイソタクチック、アタクチック等の分類が可能である。これらいずれの立体規則構造のものでもよく、複数種を併用することもできる。またポリプロピレン系樹脂は、分岐構造を有するものであってもよい。

【0011】ポリプロピレン系樹脂は、その製造や使用する触媒に特に制限はなく、ツィーグラー・ナッタ系触

媒、メタロセン系触媒等、公知の任意のものが使用できる。なお、これらのポリプロピレン系樹脂の分子量には特に制限はなく、メルトインデックスが0.1～50の通常範囲のものが好ましく用いられ、特に0.5～30の範囲のものが好ましい。

【0012】ポリアミド系樹脂とは、主鎖中にアミド結合(—NHCO—)を含み加熱溶融できる重合体であり、脂肪族ポリアミド類と芳香族ポリアミド類とがある。脂肪族ポリアミド類の具体例としては、ポリテトラメチレンアジバミド(ナイロン46)、ポリカプロラクタム(ナイロン6)、ポリヘキサメチレンアジハミド(ナイロン66)、共重合成分として二量体化脂肪酸を含む共重合ポリアミド、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンデカミド(ナイロン612)、ポリウンデカノラクタム(ナイロン11)、ポリドデカノラクタム(ナイロン12)等が挙げられる。

【0013】芳香族ポリアミド類の具体例としては、テレフタル酸および/またはイソフタル酸とヘキサメチレンジアミンとから得られるポリアミド、アジピン酸とメタキシリレンジアミンとから得られるポリアミド、テレフタル酸および/またはイソフタル酸とアジピン酸とヘキサメチレンジアミンとから得られるポリアミド、テレフタル酸および/またはイソフタル酸とアジピン酸とメタキシリレンジアミンとから得られるポリアミド、共重合成分として1,3-フェニレンジオキシジ酢酸を含む共重合ポリアミド等が挙げられる。これらは単独でも複数種を併用することもできる。

【0014】脂肪族ポリアミド類の中では、ナイロン6、ナイロン66は、それ自身が靱性と剛性のバランスの点で優れているため好適である。また、芳香族ポリアミド類の中では、テレフタル酸および/またはイソフタル酸とヘキサメチレンジアミンとから得られるポリアミド、アジピン酸とメタキシリレンジアミンとから得られるポリアミド、テレフタル酸および/またはイソフタル酸とアジピン酸とヘキサメチレンジアミンとから得られるポリアミド、および共重合成分として1,3-フェニレンジオキシジ酢酸を含む共重合ポリアミド、などはガスバリアー性が優れている点で好適である。

【0015】ポリアミド系樹脂の分子量には特に制限はなく、通常は、25℃の濃硫酸中で測定した相対粘度が0.5～5.0の範囲で選ぶことができ、靱性および成形性の観点から選ぶと0.8～4.0の範囲のものが特に好ましい。

【0016】芳香族ポリカーボネート系樹脂とは、多価フェノール類を共重合成分として含有しても良い1種以上のビスフェノール類と、ビスアルキルカーボネート、ビスアリールカーボネート、ホスゲン等の炭酸エステル類との反応により製造される重合体である。芳香族ポリカーボネート系樹脂は、その製造方法に制限はない。例

10

20

30

40

50

えば、(1)ビスフェノール類のアルカリ金属塩と求核攻撃に活性な炭酸エステル誘導体とを原料とし、生成ポリマーを溶解する有機溶剤とアルカリ水との界面で重縮合反応させる界面重合法、(2)ビスフェノール類と求核攻撃に活性な炭酸エステル誘導体（ホスゲンなど）とを原料とし、ピリジン等の有機塩基中で重縮合反応させるピリジン法、(3)ビスフェノール類とビスアルキルカーボネートやビスアリールカーボネート等の炭酸エステルとを原料とし、熔融重縮合させる熔融重合法、などの従来から知られているいずれの方法によって製造されたものでもよい。

【0017】芳香族ポリカーボネート系樹脂の分子量には特に制限はなく、通常は40℃のテトラヒドロフラン（THF）溶媒とし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定し、単分子量分散ポリスチレンを対照としての重量平均分子量Mwが15,000以上がよい。靱性や成形容易性を考慮すると、20,000～80,000の範囲で選ぶのが好ましく、最も好ましくは35,000～65,000の範囲のものが適当である。上記芳香族ポリカーボネート系樹脂は、単独でも複数を併用しても良い。

【0018】芳香族ポリエステル系樹脂とは、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、ジオールまたはそのエステル形成性誘導体との縮合反応により得られる芳香族環を分子鎖中に有するポリエステルである。芳香族ポリエステル系樹脂の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート等のポリアルキレンテレフタレート、ポリ（エチレンテレフタレート／エチレンイソフタレート）共重合体、ポリ（ブチレンテレフタレート／ブチレンイソフタレート）共重合体等のポリアルキレンフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート等のポリアルキレンナフタレート、ポリ（ブチレンテレフタレート／ブチレンデカジオエート）共重合体等の脂肪族ジカルボン酸を含むポリアルキレンテレフタレート等が挙げられる。これらは単独でも複数種を併用することもできる。

【0019】これらのうち本発明において好適に用いられるの、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート等のポリアルキレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート等のポリアルキレンナフタレートであり、最も好適なのは、ポリエチレンテレフタレートとポリブチレンテレフタレートである。本発明で用いられる芳香族ポリエステルの分子量には特に制限はなく、好ましくは、フェノールとテトラクロロエタンとの重量比1：1の混合溶媒を使用し、濃度1g/dlとし30℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が

0.5～3.0dl/gの範囲のものである。極限粘度がこの範囲よりも小さいと靱性が極端に低下し、逆にこの範囲よりも大きい場合には熔融粘度が大きすぎて成形に支障を来すため好ましくない。

【0020】ポリアセタール系樹脂とは、次式、すなわち、 $-(O-CH_2R-)_n-$ 、〔式中、Rは水素原子または炭素数1～5の炭化水素基、nは自然数である。〕で示されるオキシアルキレン構造の繰り返し単位を主体とする重合体である。その製造方法には制限はなく、代表的な構造としてポリオキシメチレンが挙げられ、通常トリオキサンの開環重合により製造される。また、主鎖の大部分がオキシメチレン連鎖で構成されるポリアセタールコポリマーも使用でき、公知の方法で架橋またはグラフト変性したのもも熱可塑性を有する限り、使用可能である。ポリアセタール系樹脂は、単独でも複数種の併用であってもよい。本発明で用いられるポリアセタール樹脂の分子量には特に制限はなく、好ましくはメルトインデックスが1～25の範囲で選ぶことができ、更に好ましくは5～25の範囲のものである。

【0021】ポリフェニレンエーテル系樹脂とは、ベンゼン環残基がエーテル結合を介して結ばれた重合体であり加熱熔融できるものである。これらはフェノール類またはその反応性誘導体を原料として、公知の方法、例えば酸化カップリング触媒を用いた酸素または酸素含有ガスによる酸化カップリング重合等で製造される重合体である。このフェノール類および重合触媒等の具体例は、例えば特開平4-239029号等に詳述されているが、代表的なフェノール類としてはフェノール、o-クレゾール、2,6-キシレノール、2,5-キシレノール、2,3,6-トリメチルフェノール等のメチルフェノール類等が挙げられ、これらフェノール類は単独あるいは2種以上の組み合わせとして用いても良い。最も一般的なポリフェニレンエーテル樹脂としてはポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレン）エーテル、またはこれを主構造とする共重合体が挙げられる。ポリフェニレンエーテル系樹脂も、単独でも複数種を併用することもできる。

【0022】本発明に用いられるポリフェニレンエーテル樹脂の分子量には、特に制限はなく、通常0.6g/dl濃度のクロロホルム溶液の25℃での極限粘度

$[\eta]$ が0.2～0.6dl/gの範囲内で選ばれ、靱性および成形性の点から0.35～0.55dl/gの範囲内で選ぶのがより好ましい。

【0023】ポリアリーレンスルフィド系樹脂とは、芳香族残基がチオエーテル結合を介して結ばれた重合体であり、加熱熔融できるものである。こうした重合体構造の具体例と製造方法は、例えば特開平5-194851号公報に詳述されている。本発明において好適に用いられる主鎖構造は、次式、すなわち、 $-(S-Ph-)_n-$ 、〔式中、Phはフェニレン基を、nは各構造の繰り返し

10

20

30

40

50

しを意味する自然数である。]で表されるポリフェニレンスルフィドと、次式、すなわち、 $-(S-CH_2-)_n-$ 、 $-(SO_2-CH_2-)_n-$ 、[式中、 CH_2 はフェニレン基を、 m と n は各構造の繰返しを意味する自然数であり、 m と n で表される各繰返し単位はランダム配列あるいはブロックを構成する配列いずれであってもよい。]で表されるポリフェニレンスルフィドスルホンである。これらは単独でも複数種を併用することもできる。

【0024】ポリアリーレンスルフィド系樹脂の分子量は、特に制限はなく、通常は重量平均分子量にして10,000~500,000の範囲で選ぶことができる。靱性および成形性の観点から、より好ましくは30,000~300,000の範囲のものである。この重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により求めることができ、例えばポリフェニレンスルフィドの場合には、1-クロロナフタレンを展開溶媒として用いることができる。

【0025】アクリル系樹脂とは、アクリル酸またはそのエステル類、メタクリル酸またはそのエステル類、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のアクリル酸誘導体の単独重合体または共重合体である。アクリル酸誘導体としては、例えば日刊工業新聞社刊の「プラスチック材料講座」第16巻等に記載されている。代表的なものとして、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸フェニル、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。

【0026】アクリル系樹脂の製造方法には特に制限はなく、塊状重合、懸濁重合、乳化重合等の任意の形態によるラジカル重合により製造される。代表的なアクリル系樹脂としては、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)樹脂が挙げられる。アクリル系樹脂は、単独でも複数種の併用であってもよい。本発明に用いられるアクリル系樹脂の分子量に特に制限はなく、通常はメルトインデックスが1~20の範囲のものが好ましく、5~15の範囲のものが更に好ましい。

【0027】スチレン系樹脂とは、スチレン誘導体の単独重合体およびスチレン誘導体を主成分としこれと共重合可能なビニル化合物との共重合体樹脂を言う。かかるスチレン誘導体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、p-クロロスチレン等の芳香族ビニル化合物を挙げることができる。共重合可能なビニル化合物としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸フェ

ニル、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられる。上記芳香族ビニル化合物などを重合させる際に、ゴム成分を共存させることもできる。

【0028】スチレン系樹脂の製造法には、特に制限はなく、従来から知られている塊状重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合、乳化重合、乳化-塊状重合等の任意の形態によるラジカル重合により製造される。代表的なスチレン樹脂としては、ポリスチレン(PS)、ゴム強化ポリスチレン(HIPS)、アクリロニトリル-スチレン共重合体(AS樹脂)、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体(ABS樹脂)、アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体(AAS樹脂)、アクリロニトリル-EPDM-スチレン共重合体(AES樹脂)などが例示でき、これらは単独でも複数種の併用であってもよい。スチレン系樹脂の分子量に特に制限はなく、メルトインデックスが0.5~25の範囲のものが好ましく、特に5~20の範囲のものが好ましい。

【0029】上記(a)成分としての熱可塑性樹脂は、ビーズ、クラム、粉末などの粉粒体であり、平均粒子径が0.5~1,000 μ mの範囲が好ましい。中でも、0.5~500 μ mの範囲のものが好ましく、更に好ましいのは0.5~100 μ mの範囲、最も好ましいのは0.5~10 μ mの範囲のものである。(a)成分としての熱可塑性樹脂は、単独でも異種のものを複数種併用することもできる。また(a)成分は上に例示したものに限定されるものではなく、本発明の主旨を損なわない限り、例示しなかった他の熱可塑性樹脂を併用することもできる。

【0030】本発明において、(b)成分としての層状化合物は、本発明の熱可塑性樹脂組成物に微分散し、組成物の機械的強度、耐熱性を向上させ、かつ、この組成物からフィルムに加工したときに、フィルムのヒートシール性、フィルムの表面平滑性を悪化させず、フィルムのガスバリア性を向上させる機能を果たす。(b)成分としての層状化合物は、層状珪酸塩または層状りん酸塩のいずれかであり、劈開性を有するものである。ここで劈開性とは、層状化合物が剪断等の外部応力により10nm以下の厚さの層状構造を新たに形成しうる性質のことである。従って本発明の熱可塑性樹脂組成物に用いられる層状化合物は、周期構造の繰返し単位長が10nm以下であることが望ましく、更に、かかる周期構造が比較的小さな解離エネルギーを有する相互作用、例えばvan der Waals力、イオン結合、水素結合等により維持されていることが最も望ましく、天然品、合成品のいずれでも良い。

【0031】(1)層状珪酸塩としては以下のものが挙げられる。

(a) 1:1型粘土鉱物、即ち、カオリナイト、ディッカイト、ハロイサイト、アンチゴナイト、クリソタイル等

10

20

30

40

50

(b) 2:1型粘土鉱物、即ち、モンモリロナイト、ヘクトライト、フッ素ヘクトライト、サポナイト、バイデライト、スチブンサイト、パーミキュライト、等のスメクタイト類、白雲母、金雲母等の雲母類、フッ素金雲母、フッ素白雲母、K型フッ素テニオライト、K型四珪素雲母等の非膨潤性合成雲母類、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母、Li型四珪素フッ素雲母等の膨潤性合成雲母類、マーガライト、パイロフィライト、タルク、緑泥石等

(c) 層状ポリ珪酸塩、即ち、 $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 KHSi_2O_5 、 $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{水塩}$ (カネマイト)、 $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot 5\text{水塩}$ (マカタイト)、 $\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17}$ の水和物、 $\text{Na}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{21}$ の水和物 (マガディアイト)、 $\text{Na}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{24}$ の水和物 (ケニヤイト) 等

【0032】(2) 層状りん酸塩としては以下のものが挙げられる。

(a) α -化合物、即ち、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 1\text{水塩}$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2 \cdot 3\text{水塩}$ 等のジルコニウム塩、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 1\text{水塩}$ 等のチタン塩、 $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 1\text{水塩}$ 等の錫塩等

(b) γ -化合物、即ち、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{水塩}$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{水塩}$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2 \cdot 1\text{水塩}$ 等

(c) 非対称層構造をもつもの、即ち、 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 0.5\text{水塩}$ 等。

【0033】上記層状化合物は、単独でも複数種を混合して用いることもできる。これらの層状化合物のうち、機械的強度、弾性率、耐熱変形性の向上の目的では、スメクタイト類、非膨潤性合成雲母類、膨潤性合成雲母類等の陽イオン交換能を有する層状珪酸塩、またはタルクが、効果、経済性、入手容易性の点で優れており、中でもモンモリロナイト、Na型フッ素テニオライトが最適である。また、マトリックスが結晶性樹脂の場合、タルク、カオリナイト等が優れた核剤効果を発現する点で好ましい。ガスバリアー性の向上の目的では、スメクタイト類、膨潤性合成雲母類等の陽イオン交換能を有する層状珪酸塩、層状りん酸塩、層状砒酸塩が好適であり、中でもモンモリロナイト、Na型フッ素テニオライト等の層状珪酸塩、りん酸ジルコニウム等の層状りん酸塩が最適である。

【0034】本発明で用いる層状化合物は、層間に実質的に非反応性の化合物を含む。「実質的に非反応性」とは、層間に含まれる化合物 (以下、ゲストと称する) が、マトリックスとなる熱可塑性樹脂との反応性を有する官能基を持たないか、またはこのような反応性の官能基を持つが立体障害等の理由で、本組成物の加工条件下では実質的にマトリックス樹脂と反応し得ないものであ

ることを意味する。具体的には、有機化合物または分子性化合物を意味する。ここで、有機化合物とは炭素原子を含有する化合物を、分子性化合物とは炭素原子を含有しないが分子を形成することのできる化合物を、それぞれ意味する。

【0035】上記のゲストは、層の劈開を阻害する作用、例えば層同士の強固な化学結合による架橋作用等を有さない限り、その種類に制限はない。何故ならば、このゲストの主たる役割は、層の劈開に抵抗する層間の力、例えば層間のイオン結合、水素結合、配位結合、パイ電子相互作用、van der Waals力等を減衰、または実質的に消失させることにあるからである。

【0036】このようなゲストの具体例としては、

(a) 層状珪酸塩に対しては、アミン類、アルコール類、尿素、有機オニウムイオン等の有機化合物、または水酸化ニッケル、水酸化アルミニウム、水酸化クロム、水酸化ジルコニウム等の分子性を有する水酸化物、

(b) 層状りん酸塩に対しては、アミン類、アルコール類等のインターカレーション可能な化合物、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等のオキシラン類等の層間のりん酸基または亜りん酸基による開環反応可能な化合物、フェニルホスホン酸、ベンジルホスホン酸等の有機ホスホン酸類等の層のりん酸基や亜りん酸基と交換反応の可能な化合物が挙げられる。

【0037】これらのゲストのうち、樹脂組成物の韌性保持と溶融加工時の熱安定性の観点から、好ましいゲストの化学構造としては、一官能性のイオン結合または共有結合のような強固な化学結合により層に固定されるものが挙げられる。より具体的には、イオン結合によるものとしては、陽イオン交換性を有する層状珪酸塩、層状りん酸塩に対する有機オニウムイオン等、および、共有結合性によるものとしては、層状りん酸塩に対するオキシラン類や有機ホスホン酸などが挙げられる。中でも、イオン結合により固定されるものが好ましい。さらに好ましくは、疎水性構造を多く含むもの、例えば、炭素数12以上のアルキル基を有する有機オニウムイオンが挙げられる。

【0038】本発明の樹脂組成物が、韌性保持と溶融加工時の熱安定性に優れるのは、層間に固定されたゲストが、マトリックス樹脂との界面の濡れ性を改善することにより、応力印加時の界面での応力集中を緩和し、樹脂組成物の韌性を改善する効果、およびゲストが層に固定されることにより、樹脂組成物の加熱溶融時にも遊離しにくくなることによるものと推測される。すなわち、本発明の熱可塑性樹脂組成物においては、ゲストがマトリックス樹脂と実質的に非反応性であるため、ゲストが層に固定されている場合には、ゲストがマトリックス樹脂と反応すると、分散層を介した架橋構造が形成され著しい増粘やゲル形成といった問題が生ずる場合があるが、これを避けることが可能となったものである。

【0039】本発明の樹脂組成物が、食品包装用の高バ
リヤー性フィルムの用途に使用されるときは、安全性が
要求される場合がある。安全性が要求される場合には有
機オニウムイオンとして、アラニン、バリン、ロイシ
ン、イソロイシン、フェニルアラニン、チロシン、トレ
オニン、セリン、プロリン、トリプトファン、システイ
ン、アスパラギン、グルタミン、アスパラギン酸、グル
タミン酸、リジン、アルギニン、ヒスチジン等の α -ア
ミノ酸のアンモニウムイオンを使用するのが好適であ
る。このような有機オニウムイオンは、単独でも複数種
を併用して使用することもできる。

【0040】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、マトリッ
クスの樹脂に分散される層状化合物の微分散の程度が高
くなるほど、本発明の目的が効果的に達成することがで
きる。マトリックスの樹脂に含有・分散させる場合に
は、本発明者らの実験によれば、含有量を灰分量として
0.01~40重量%の範囲で選び、かつ、分散状態は
含有量させた層状化合物の40重量%以上が厚さ0.05
~10nmに分散させる必要があることが分かった。こ
こで、層状化合物の灰分量とは、試料を約1.5g精
秤し、窒素雰囲気下、650℃の温度で2時間加熱、分
解させ、残渣の重量より算出したものである。ただし、
この条件で予め測定した純粋な熱可塑性樹脂の分解残渣
により、補正した値である。

【0041】灰分量が0.01重量%未満であると、本
発明の目的が効果的に達成することができず、40重量
%を超えると比重が大きくなりすぎ、かつ、成形品の靱
性が低下する場合があるので、いずれも好ましくない。
この灰分量は、機械的強度・剛性の向上およびガスバ
リヤー性の発現と、組成物の靱性のバランスの点で、好ま
しくは0.1~30重量%の範囲、更に好ましくは0.5
~20重量%の範囲、最も好ましくは1~10重量%
の範囲である。

【0042】本発明の熱可塑性樹脂組成物において、層
状化合物の含量を灰分量として0.01~40重量%の
範囲とするには、全熱可塑性樹脂組成物に占める層状化
合物の量を0.01~80重量%の範囲で選べばよい。
この範囲の中で好ましいのは、0.5~50重量%の範
囲、更に好ましいのは0.5~30重量%の範囲、最も
好ましいのは0.5~20重量%の範囲である。なお、
粉体複合体を希釈用マスターバッチとして用いる場合に
は、全熱可塑性樹脂組成物に占める層状化合物の量を1
0~80重量%、更に好ましくは20~80重量%、最
も好ましくは30~80重量%の範囲とする。

【0043】本発明の目的を効果的に達成するために
は、本発明者らの実験によると、上記層状化合物の分散
は、含有させた層状化合物の40重量%以上を平均厚さ
0.05~10nmの範囲とする必要があることが分か
った。平均厚さ0.05~10nmの範囲のものが40
重量%未満であると、成形品がフィルムの場合はガスバ

リヤー性が不十分であり、好ましくは60重量%以上、
最も好ましくは70重量%以上である。

【0044】本発明の熱可塑性樹脂組成物を製造するに
は、粉体状の熱可塑性樹脂と粉体状の層状化合物との混
合物に、熱可塑性樹脂の軟化温度未満の温度条件下で、
剪断速度500sec⁻¹以上の剪断および圧縮力を同時に
印加する必要がある。ここで、熱可塑性樹脂の軟化温
度とは、結晶性樹脂の場合には融点を、非晶性樹脂の場
合にはガラス転移温度をそれぞれ意味する。熱可塑性樹
脂は、前記の通り、単独でも複数種類の混合物でもよい
が、後者の場合には軟化温度の最も低い樹脂の軟化温度
を採用しなければならない。また、熱可塑性樹脂とし
て、ポリフェニレンエーテルとポリアミド、ポリオレフ
ィンとポリアミド、芳香族ポリエステルと芳香族ポリカ
ーボネート、芳香族ポリエステルとポリオレフィン、ポ
リフェニレンエーテルとポリスチレンなどの場合の軟化
温度は、通常連続層を形成している軟化温度を意味す
る。

【0045】熱可塑性樹脂の軟化温度未満の温度条件を
必須とするのは、原料の熱可塑性樹脂を溶融させない範
囲で加熱し、この加熱された粉体状の熱可塑性樹脂の表
面ないし表層部に、高度に劈開した層状化合物を付着さ
せることにある。ただし、粉体複合体は、熱可塑性樹脂
粉体の表面に、劈開した層状化合物の全量が付着してい
る必要はない。剪断および圧縮の印加により、熱可塑性
樹脂粉体の表面ないし表層部に、層状化合物が高度に劈
開し付着した粉体複合体が生成する。この粉体複合体
は、比較的弱い混合効果を持つ熱可塑性樹脂の溶融装
置、例えば単軸押出機による溶融混合処理においても、
極めて優れた劈開分散状態を与えることから、かかる劈
開構造は粉体複合体において実質的に生成しているもの
と推定される。

【0046】粉体複合体を製造するには、まず、粉体状
の熱可塑性樹脂と粉体状の層状化合物とを、それぞれ所
定量秤量したあと、良く混合する。次いで、加熱・攪拌
下、剪断と圧縮力を印加しながら、混合する。この操作
に好適な装置の例として、特開平3-42054合公報
に記載されているものが挙げられる。なお、粉体状の熱
可塑性樹脂には、本発明の主旨を損なわない限り、各種
の樹脂添加剤、例えば、無機充填材、金属粉体、熱硬化
性樹脂等の公知の非熱可塑性成分や、熱安定剤、紫外線
吸収剤、顔料、酸化防止剤、可塑剤、帯電防止剤等を配
合することができる。

【0047】粉体複合体を製造する際の、剪断・圧縮す
る際の好ましい強度および印加時間は、原料熱可塑性樹
脂の種類・形状・粒径、層状化合物の種類・形状・粒径
・劈開性、両者の混合割合、温度条件などにより変動す
るが、本発明者らの実験によれば、剪断速度500sec⁻¹
以上の剪断および圧縮が必要であることが分か
った。剪断速度500sec⁻¹未満であると、層状化合物

が好ましく劈開せず、熱可塑性樹脂の粉体表面ないし表層部に均一に分散付着した粉体複合体が得られない。剪断速度 500 sec^{-1} 以上の範囲で好ましいのは、 $1,000\sim50,000\text{ sec}^{-1}$ の範囲であり、更に好ましいのは $5,000\sim40,000\text{ sec}^{-1}$ の範囲、最も好ましいのは $8,000\sim35,000\text{ sec}^{-1}$ の範囲である。ただし、過度の剪断および圧縮の印加は、層状化合物の相構造を過度に破壊し、ガスバリアー性等の本発明の目的を効果的に達成できない場合があり、好ましくない。

【0048】本発明の熱可塑性樹脂組成物において、マトリックス樹脂がポリアミド系樹脂を主体とする場合には、前記ゲスト由来の靱性、弾性率と、特に優れたガスバリアーフィルム用の樹脂組成物が得られる。これは、ポリアミド系樹脂自身の優れたガスバリアー性と、層状珪酸塩または層状りん酸塩が比較的高い結晶性を持ち、面積の広い層構造を有することによるものと推定される。また、ポリアミド系樹脂が芳香族ポリアミド樹脂の場合には、さらに優れたガスバリアー性、特に高湿条件下で優れたガスバリアー性を発揮する。

【0049】粉体複合体と熱可塑性樹脂との混合、さらに上記各種の樹脂添加剤を加えて成形品製造用熱可塑性樹脂組成物とする場合、その混合方法は特に制限されるものではなく、従来から知られている各種方法を採用することができる。この工程は、粉体複合体に既に含まれている劈開した層状化合物を、熱可塑性樹脂マトリックスに分散するのが目的であり、強力な剪断混合により更なる劈開を推進するのが目的ではないからである。ただし、より良い混合分散は本発明の主旨に合致するので、二軸押出機、ブラベンダー等の比較的強い剪断を伴う方法が望ましい。

【0050】本発明の熱可塑性樹脂組成物から、目的とする成形品を製造するには、圧縮成形、射出成形、押出成形、吹込み成形、カレンダー成形などの、熱可塑性樹脂の成形技術として従来から知られている成形技術によって製造することができる。フィルムを製造する場合には、粉体複合体または粉体複合体と熱可塑性樹脂との混合物を、押出機で溶融混練し、ターダイまたはインフレーションダイからフィルム状に押出し、二軸方向に延伸して目的の製品フィルムが得られる。

【0051】本発明の熱可塑性樹脂組成物からは、機械部品；ガソリタンク、ガソリンホース、インストルメンタルパネルなどの自動車部品用資材；パソコンハウジング、ファクシミリハウジング、TVハウジング、VTRハウジングなどの電気機器ハウジング用資材；ポータブル電話機、OA機器、自動車計器ハウジングなどの電磁波シールド用資材；レトルト処理用食品などの包装用資材；電磁波シールドフィルムなどの電子部品包装用資材；医療用輸液バッグなどの液体包装用資材；CD包装用フィルムなどの光学機器用資材など、極めて幅広い用

途において有用である。

【0052】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、これらの記載例に限定されるものではない。なお、以下の例において各種の評価試験は、次に記載の方法によった。

(1) 灰分量の測定

精秤した約 1.5 g の試料を、窒素雰囲気下、 650°C の温度で、2時間加熱分解し、残渣の重量より算出した。ただし、同条件で予め純粋な熱可塑性樹脂の分解残渣量を測定し、補正した。

(2) 引張試験

ASTM-D638に準拠し、降伏強度YS (kg/cm^2) と破断伸びUE (%) とを測定した。

(3) 光線透過率

ASTM-D1003に準拠して測定した。

(4) 層状化合物の平均厚さ

日立製作所(株)製H7000透過型電子顕微鏡により超薄切片(約 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 厚)中の層の分散状態を観察した。層状化合物の平均厚さの定量は、4万倍～15万倍の画像の電子計算機による画像解析(バブリックドメインソフトのNIH Image)によって算出した。

【0053】【実施例1～11】表-1に示した粉体状の熱可塑性樹脂に対し、粉体状の有機ベントナイト(豊順鉱業(株)製、エスペン74；ジメチルジステアリルアンモニウムをゲストとするモンモリロナイト、無機含量は約60重量%)3重量%加え、両者を混合して混合粉体を得た。この混合粉体を、ホソカワミクロン(株)製メカノフュージョンシステムAM-15Fにより、表-2に示した条件で剪断および圧縮力を同時に印加する処理(以下、この処理をMF処理と略称する)を行い、粉体複合物を得た。MF処理の条件の詳細は、表-2に示した通りである。得られた粉体複合物を、ラボプラスミル二軸押出機(東洋精機(株)製、直径 25 mm 、異方向回転スクリュ、回転数 150 rpm)を用い、表-2に示した溶融温度で溶融押出し、ペレット化した。得られたペレットを用い、スクリュ型射出成形機(日本製鋼所(株)製J28SA)を用い(スクリュ回転数： 150 rpm)、表-2に示したバレル温度、金型温度条件で、ASTM-D638規格の引張試験用の試験片を成形した。各種評価試験結果を、表-3に示す。

【0054】【比較例1～11】実施例1～11に使用した粉体状の熱可塑性樹脂と粉体状の有機ベントナイトとを、MF処理をせずに実施例1～11における同様の手順で混合粉体、粉体複合物、ペレット、試験片を得て、各種評価試験を行った。結果を表-3に示す。

【0055】【比較例12～22】実施例1～11に使用した粉体状の熱可塑性樹脂に層状化合物を配合せずに、ペレット、試験片を成形し、各種評価試験を行った。結果を、表-3に示す。

[0056]

* * 【表1】

表-1

熱可塑性樹脂の種類	略 号	重合度等 ^{a)}	測 定 条 件	粉体粒径 ^{b)} (μm)
ポリプロピレン	P P	M I = 1.9	ASTM D1238. 190℃. 2.16kg/cm ² 荷重[g/(10分)]	<250
ナイロン6	P A 6	$\eta_{\text{rel}} = 3.5$	25℃濃硫酸、濃度1g/dl	<250
ナイロン66	P A 66	$\eta_{\text{rel}} = 3.0$	25℃濃硫酸、濃度1g/dl	<250
非晶性ナイロン	A P A ^{c)}	$\eta_{\text{rel}} = 2.0$	25℃濃硫酸、濃度1g/dl	<250
芳香族ポリアミド	P C C)	M w = 45,000	PSt 対照GPC, THF 溶媒	<250
ポリエチレンテレフタレート	P B T	$[\eta] = 1.2\text{dl/g}$	30℃ γ -ブチロラクトン/シンチクロロベンゼン =1/1重量比、濃度1g/dl	<250
ポリオキシメチレン	P O M	M I = 13	ASTM D1238. 190℃. 2.16kg/cm ² 荷重[g/(10分)]	<250
ポリエチレンテレフタレート	P P E	$[\eta] = 0.47$	25℃CHCl ₃ 、濃度0.6g/dl	<100
ポリエチレンスルホン	P P S	M w = 223,000	PSt 対照GPC, 1-メチルピロリジン溶媒	<250
ポリメチルメタクリレート	A C R	M I = 6.0	ASTM D1238. 230℃. 3.8kg/cm ² 荷重[g/(10分)]	<100
ポリスチレン	P S t	M I = 9.1	JIS K6870. 200℃. 5kg/cm ² 5.0kg/cm ² 荷重[g/(10分)]	<100

a) M I : メルトインデックス、 η_{rel} : 相対粘度、M v : 粘度平均分子量、 $[\eta]$: 極限粘度、M w : 重量平均分子量

b) 篩により分級したので、通過した篩の目のサイズで示した。

c) インフタル酸/テレフタル酸 (2.5/1モル比)、ヘキサメチレンジアミンを原料とする。

[0057]

* * 【表2】

表-2

樹脂の種類	MF 処理条件		剪断速度 s c c ⁻¹	溶融押出 温 度 (℃)	射出成形温度 (℃)	
	最高温度 (℃)	時間 (分)			バレル	金型
P P	100	20	17,200	190 ^{a)}	190	60
P A 6	180	20	25,600	280	280	90
P A 66	180	20	25,900	290	290	90
A P A	110	40	33,600	270	270	90
P C	190	20	18,100	290	290	90
P B T	170	20	20,100	270	250	90
P O M	150	20	22,900	190	190	90
P P E	190	20	12,400	320	310	90
P P S	190	20	8,570	310	310	130
A C R	80	40	16,200	230	230	60
P S t	80	40	13,600	220	220	60

a) チバガイギー (株) 製イルガノックス1010とイルガフォス168を各0.1重量%を安定剤として添加した。イルガノックスとイルガフォスは共に登録商標。

[0058]

【表3】

表-3

項 目 番 号	樹脂の 略号	灰分量 (wt%)	Y S (kg/cm ²)	U E (%)	光線透過 率 (%)	厚さ0.05-10 mmの分散物 の割合(%)
実施例1	PP	2.01	330	120	---	45
" 2	PA6	1.98	970	36	---	90
" 3	PA66	1.97	940	23	---	80
" 4	APA	2.02	1100	42	89	80
" 5	PC	1.95	660	49	85	95
" 6	PBT	1.98	590	27	---	70
" 7	POM	2.00	700	18	---	70
" 8	PPE	2.02	770	32	---	95
" 9	PPS	1.99	880	9	---	90
" 10	ACR	1.98	---a)	2	86	85
" 11	PS t	1.95	---a)	1	84	85
比較例1	PP	2.03	310	110	---	5
" 2	PA6	2.00	930	20	---	35
" 3	PA66	2.01	900	10	---	30
" 4	APA	1.99	1020	21	75	30
" 5	PC	1.96	640	22	78	20
" 6	PBT	1.96	570	24	---	20
" 7	POM	2.03	690	12	---	15
" 8	PBT	1.96	570	24	---	20
" 9	POM	2.03	690	12	---	15
" 10	PPE	2.01	760	14	---	35
" 11	PPS	2.01	870	7	---	30
" 12	ACR	1.97	---a)	2	73	20
" 13	PS t	1.99	---a)	1	71	15
" 14	PP	---	300	>200	---	---
" 15	PA6	---	820	181	---	---
" 16	PA66	---	830	64	---	---
" 17	APA	---	980	114	91	---
" 18	PC	---	600	130	89	---
" 19	PBT	---	550	>200	---	---
" 20	POM	---	660	45	---	---
" 21	PPE	---	740	46	---	---
" 22	PPS	---	850	11	---	---
" 23	ACR	---	---a)	3	93	---
" 24	PS t	---	---a)	1	90	---

a)降伏せず。

【0059】表-3より次のことが明らかである。

(1) MF処理を行った樹脂組成物は(実施例1~11)、対応するMF処理を行なわなかった樹脂組成物(比較例1~11)に比較して、引張試験による降伏強度YS(kg/cm²)と破断伸びUE(%)共に優れている。

(2) また、樹脂マトリックスが透明なものの場合、MF処理を行った樹脂組成物は(実施例4、5、10および11)、対応するMF処理を行なわなかった樹脂組成物(比較例4、5、10および11)に比較して、優れた透明性を維持している。

【0060】[実施例12] 実施例2に記載した粉体状のナイロン6と、粉体状の有機ベントナイトとを、それぞれ75/25(重量%)でドライブレンドして混合粉体を得た。この混合粉体につき最高温度140℃、時間20分、切断速度34、300sec⁻¹なる条件でMF処理を行った。次いで、この粉体複合物(MF処理粉体)4重量%、ナイロン6ペレット66重量%、および

実施例4において使用した非晶性ナイロンペレット30重量%をドライブレンドし、押出機(単軸スクリュ:直径40mm、回転数30rpm)を用いて熔融し、Tダイからフィルム状に押出し、厚さ25μmのフィルムを作成した。この際のフィルム化条件は、バレル温度250℃、ダイス温度250℃、樹脂温度240℃、巻き取りロール温度120℃とした。

【0061】得られたフィルムの酸素透過速度を、米国モダンコントロール社製の酸素透過率測定装置(OXTRAN-10/50H)を用いて、温度23℃、相対湿度90%、1気圧の条件で測定した。また、フィルムのヘーズ(濁度)を日本電色工業(株)製濁度計NDH-300Aにより測定した。結果を、他の評価項目の結果とともに、表-4に示す。なお、フィルム中の灰分量は、0.59重量%であった。

【0062】[実施例13] 実施例4に記載の例における粉体状の非晶性ナイロンと、粉体状の有機ベントナイトとを、それぞれ85/15(重量%)でドライブレ

ドし混合粉体を得た。この混合粉体につき、最高温度110℃、時間40分、剪断速度33、600sec⁻¹なる条件でMF処理を行った。次いで、この粉体複合物(MF処理粉体)7重量%と上記の非晶性ナイロンベレット93重量%をドライブレンドして、実施例12における同様の手順でフィルム化し、各種の評価試験を行った。結果を、表-4に示す。

【0063】〔実施例14〕攪拌機、温度計、圧力計、ヒーター、ガス注入口、助剤添加口、還流冷却器を装備した容量2リットルのオートクレーブに、メタキシレンジアミン1386g、イソフタル酸1014g、アジピン酸595g、酢酸6.10g、水2897gからなるナイロン塩水溶液を仕込み、オートクレーブ内を窒素置換した後昇温を開始した。内圧が2.5kg/cm²に達した時点で、オートクレーブのバルブを開き、この内圧を保持しながら水を留出させ濃縮した。濃縮中も、昇温を続け、内温が190℃に達した時点で、オートクレーブのバルブを閉じて更に昇温を継続した。次に、内圧が14kg/cm²に達したところで再びバルブを開き、この内圧を保持しながら水を留出させ濃縮した。この濃縮中も昇温は継続し、内温が230℃に達したところで放圧して大気圧にもどした後、更にこの温度で1時間重合反応を継続した。

【0064】反応終了後オートクレーブより取り出した芳香族ポリアミドにつき、表1のナイロン6の場合と同じ条件で測定した相対粘度は2.0で、非晶性であった。この非晶性芳香族ポリアミドをチップ化後、温度110℃で32時間真空乾燥を行い、粉体粒径が250μm未満の粒度に粉碎した。この粉体状の非晶性ナイロンと粉体状の有機ベントナイトとを、それぞれ85/15(重量%)でドライブレンドし、実施例13の場合と同様の条件でMF処理を行い、次いでこの粉体複合物(MF処理粉体)7重量%と、非晶性ナイロンベレット93重量%をドライブレンドして、実施例12の場合と同様の手順でフィルム化、および各種の評価試験を行った。結果を、表-4に示す。

【0065】〔実施例15〕容量2リットルの容器に、りん酸60gを2N塩酸500mlに溶解したものを入れ、モーターで激しく攪拌しながら、塩化酸化ジルコニウム8水塩(ZrOCl₂・8H₂O)80gを2N塩酸250mlに溶解したものを、約60秒かけて加えた。生成したゲルを直ちに濾別し、塩化物イオンが硝酸銀試験で検出されなくなるまで洗浄した。次いで、このゲル全量を10モル/リットル濃度のりん酸水溶液1000ml中に攪拌分散しながら、150℃のオイルバス上で、80時間加熱還流を継続した。生成した白色固体を濾別し、十分に水洗した後、乾燥し、広角X線散乱スペクトルを測定したところ、このものの層間距離は7.5オングストロームであり、他の散乱ピーク位置からもα-りん酸ジルコニウムであることが分かった。

【0066】次いで、乾燥したα-りん酸ジルコニウム20gとフェニルアラニン40gとを、2000mlの脱塩水に分散し、60℃で5時間攪拌した。これを室温で一昼夜静置し、沈降した固体を濾別し、十分に水洗した。このものの乾燥品は、熱重量分析において窒素気流中550℃まで昇温した場合、30重量%程度の重量減少が認められ、有機成分としてフェニルアラニンがインターカレーションしているものと考えられた。このフェニルアラニン変性りん酸ジルコニウム10重量%と、実施例14で得られた粉体状の非晶性ナイロン90重量%とをドライブレンド混合粉体を得た。この混合粉体につき、実施例13の場合と同様の条件でMF処理を行い、次いでこの粉体複合物(MF処理粉体)10重量%、非晶性ナイロンベレット90重量%をドライブレンドして、実施例12の場合と同様の手順でフィルム化、および各種の評価試験を行った。結果を、表-4に示す。

【0067】〔比較例23〕実施例2に記載の例において、粉体状のナイロン6と粉体状の有機ベントナイト粉体とを、それぞれ95/5(重量%)に変更してドライブレンドし混合粉体を得た。この混合粉体につき、二軸押出機(東芝機械(株)製TEM35B、直径35mm、同方向回転スクリュ、回転数150rpm)を用いて、280℃の温度で熔融押出し、ベレットを得た。次いで、このベレット20重量%、実施例12で用いたナイロン6ベレット50重量%、非晶性ナイロンベレット30重量%をドライブレンドし、以下実施例12における同様にフィルム化と各種評価を行った。結果を、表-4に示す。このフィルムの灰分量は、0.60重量%であった。

【0068】〔比較例24〕容量30リットルの容器に、25リットルの水(30℃)を入れ、これに高純度Naモンモリロナイト(クニミネ工業(株)製、クニピアF(登録商標)、メチレンブルー吸着法により測定した陽イオン交換容量は120meq/100g、層間距離は12.5オングストローム)270gを加え、攪拌懸濁させた。これに、12-アミノドデカン酸84gと等モルのHClに相当する量の濃塩酸を添加して、6時間攪拌を継続した。攪拌を停止し、室温で1日静置後、固体を濾別した。得られた固体は、硝酸銀試験で塩化物イオンが検出されなくなるまで大量の水で洗浄した後、40℃の温風オーブンで乾燥して粉体とした。こうして得た固体は、層間距離が17.2オングストロームに拡大していた。このモンモリロナイトの層間に12-アミノドデカン酸を挿入した固体130g、ε-カプロラクタム3021g、および6-アミノヘキサン酸320gを混合し、容量20リットルの攪拌機付きオートクレーブに封入し、内部を窒素置換した後、100℃で2時間攪拌した。次いで250℃まで昇温し、系内の水を除去しながら重合反応を進行させ、更に減圧(最高減圧度100Torr)下250℃で反応を続け、延べ6時間重

合反応を行った。窒素で復圧後、生成した組成物を抜き出しチップ化し、沸騰水抽出により水溶性低分子量物を除去した。120℃で真空乾燥したこの組成物チップ27重量%、ナイロン6チップ43重量%、および実施例12で使用した非晶性ナイロンチップ30重量%をドライブレンド後、実施例12におけると同様にフィルム化と各種評価を行った。結果を、表-4に示す。 *

表-4

項目 番号	灰分量 (wt%)	酸素透過速度 (cc/m ² /day)	ヘーズ (%)	引張伸び (%)	厚さ0.05-10mmの 分散物の割合(%)
実施例12	0.59	39	1.5	240	90
" 13	0.62	12	1.6	---	80
" 14	0.60	3.5	1.6	---	85
" 15	0.62	3.9	1.6	---	80
比較例23	0.60	50	2.9	---	35
" 24	0.63	38	1.5	180	95
" 25	---	53	1.5	260	---

*【0069】[比較例25] 実施例12で用いたナイロン6ペレット70重量%、非晶性ナイロンペレット30重量%をドライブレンドし、以下実施例12におけると同様にフィルム化と各種評価を行った。結果を、表-4に示す。

【0070】

【表4】

【0071】表-4より、次のことが明らかになる。

(1) 実施例12と比較例23とは、同じ樹脂、添加物の組成物であり、前者がMF処理マスターバッチとしたものである。ガスバリアー性は前者が優れている。

(2) 粘土鉱物をナイロン6の重合系中に分散する方法を採った比較例24は、ガスバリアー性は優れているが、靱性(引張伸び)は、ゲスト構造の差により実施例12よりも劣っている。

(3) MF処理によるガスバリアー性付与効果は、実施例13~15の酸素透過速度が低レベルにあることで明白である。また、マトリックス樹脂が芳香族ポリアミドの場合や、粘土鉱物以外の無機物を用いた場合も(実施例15:りん酸ジルコニウム)、同様である。

【0072】

【発明の効果】本発明は、次のような特別に有利な効果を奏し、その工業的利用価値は極めて大である。

1. 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、従来にないナノメートルオーダーの劈開分散をした層状珪酸塩または層状りん酸塩を含み、この組成物から得られる成形品は、機械的物性のバランス、耐熱変形性、ガスバリアー性、成形表面平滑性に優れている。特にマトリックス樹脂に分散している層状塩が、有機化合物または分子性化合物のような層間のゲストを含んだ状態で分散しているので、優れた靱性を発揮する。

2. 本発明の熱可塑性樹脂組成物を製造方法は、層状珪酸塩または層状りん酸塩が、剪断と圧縮力という物理的作用の利用により好適になされるため、マトリックス樹脂の種類に制限なく各種の樹脂に、汎用的に利用できる技術である。

3. 熱可塑性樹脂としてポリアミド系樹脂、特に芳香族ポリアミド類を使用してフィルムとしたときは、製品フィルムはガスバリアー性に優れている。